Entwicklung eines UV/VIS-Spektrometers mit einem Photodiodenarray - Quantitative Analyse statischer und dynamischer Systeme

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Rudolf Jacob
aus Marl

Bochum 1981

Entwicklung eines UV/VIS-Spektrometers mit einem Photodiodenarray - Quantitative Analyse statischer und dynamischer Systeme

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von
Rudolf Jacob
aus Marl

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am : 6. 4. 1981
mündliche Prüfung am : 12. 5. 1981

Referent : Prof. Dr. G. Bergmann
Korreferent : PD Dr. H.-J. Götze

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von August 1977 bis Oktober 1980 durchgeführt

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen und die ständige Unterstützung meiner Arbeit

Allen Kollegen möchte ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und Zusammenarbeit danken

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0011

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Ausgangsposition der Arbeit 4

2.1 Literaturübersicht 4

2.2 Aufgabenstellung 15

3 Aufbau eines mikroprozessorunterstützten Spektrometers mit einem linearen Photodiodenarray 17

3.1 Das Spektrometer mit linearem Photodiodenarray 17

3.1.1 Das Spektrometer 17

3.1.2 Das lineare Photodiodenarray 24

3.1.3 Meßwerterfassung 31

3.2 Digitalisierung 35

3.3 Das Mikroprozessorsystem 40

3.4 Software 43

3.4.1 Software zur Erfassung und Verarbeitung von Meßdaten 43

3.4.2 Software zur Darstellung von Spektren auf einem XY-Schreiber 56

3.4.3 Software zum Datentransfer zwischen Mikroprozessor und PDP 11/03 63

3.4.4 Software zur quantitativen Auswertung von Mehrkomponentenanalysen 68

4 Datenerfassung und -verarbeitung 78

4.1 Einfluß der Untergrundsubtraktion 78

4.2 Einfluß der Integrationszeit auf die Signalgröße 82

4.2.1 Modell zur Beschreibung des Dunkelstroms 86
4.2.2 Dunkelstromkorrektur 90
4.3 Fehlstrahlung 99
4.3.1 Bestimmung des Fehlstrahlungsanteils 103
4.3.2 Fehler der Extinktion durch Fehlstrahlung 106
4.3.3 Extinktions-Konzentrations-Beziehung 108
4.4 Rauschen 115
4.4.1 Rauschen der Verstärkerstufe nach der Meßwerterfassung und des A/D-Wandlers 115
4.4.2 Streuung des Dunkelstroms 116
4.4.3 Abhängigkeit der Streuung von der Signalgröße 118
4.4.4 Streuung der Extinktion 119
5 Quantitative Analyse 127
5.1 Einkomponentenanalyse 127
5.2 Mehrkomponentenanalyse 135
5.2.1 Bestimmung der Nachweisgrenze 135
5.2.2 Sollwertabweichungen in Abhängigkeit von den Extinktionsverhältnissen der Komponenten eines Dreikomponentensystems 137
5.2.3 Auswertung von Teilbereichen des Spektrums 139
5.2.4 Eichung mit Gemischen 142
5.2.5 Sollwertabweichungen bei Variation der Konzentration einer Komponente 144
6 Quantitative Analyse dynamischer Systeme 147
6.1 Die Landoldt-Reaktion 149

6.2 Analyse säulenchromatographischer Eluate 155
6.2.1 Mehrkomponentenanalyse bei vollständiger Trennung der Komponenten 159
6.2.2 Mehrkomponentenanalyse bei unvollständiger Trennung der Komponenten 166

7 Zusammenfassung 173

8 Literaturverzeichnis 176

A Anhang 182

A 1 Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen 182

A 2 Ergebnisse der quantitativen Analysen 184

A 3 Rechenprogramme 192
A 3.1 ERFAS 192
A 3.2 INTER 195
A 3.3 ANND24 201

1 Einleitung

Die UV/VIS-Absorptionsspektrometrie ist eine Analysentechnik, die für die Analyse einer Vielzahl von chemischen Verbindungen eingesetzt wird. Diese Technik kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Bestimmung benutzt werden. Abhängig von der Elektronenstruktur einer Verbindung liegt die Nachweisgrenze in der Größenordnung von $10^{-8} mol \cdot l^{-1}$.
Üblicherweise wird die Absorption von Strahlung durch eine Probe im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm untersucht. Diese Methode hat ein breites Anwendungsgebiet, da sie π-Elektronenübergänge in den Molekülen beobachtet. Absorptionsbanden von gelösten Substanzen in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums sind relativ breit, da den Elektronenübergängen Schwingungs- und Rotationsübergänge überlagert sind und in der flüssigen Phase eine starke Bandenverbreiterung auftritt. Die Anwendung in der qualitativen und quantitativen Analyse ist auf die Identifizierung von Verbindungen mit chromophoren Gruppen beschränkt. Auf Grund der starken Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen eines Moleküls ist diese Methode besonders zur quantitativen Analyse absorbierender Verbindungen geeignet.

Ein konventionelles UV/VIS-Spektrometer besteht aus einer breitbandigen Strahlungsquelle, einem Monochromator zur Selektierung der gewünschten Wellenlänge, einem Probenraum und einem Detektor. Zur Erlangung der qualitativen Information wird mit dem Monochromator der interessierende Wellenlängenbereich durchfahren und die erhaltenen Extinktionen auf einem Schreiber als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Bei quantitativen Bestimmungen wird üblicherweise die Extinktion bei einer oder mehreren diskreten Wellenlängen nacheinander bestimmt und die Konzentration durch Vergleich mit einer vorher aufgenommenen Kalibrierungsfunktion ermittelt. Bei einer Mehrkomponentenanalyse ist die Bestimmung der Extinktion bei mehreren Wellenlängen erforderlich.
Die Wellenlängenselektierung in einem konventionellen Spektrometer geschieht durch mechanische Drehung des dispergierenden Elementes (Gitter oder Prisma) und Ausblendung des erwünschten Spektralbereiches durch einen Spalt. Um eine gute Wellenlängenreproduzierbarkeit zu erreichen, muß die Mechanik mit großer Präzision gefertigt werden. Durch die Trägheit der Mechanik sind zur Aufnahme eines Spektrums Zeiten in der Größenordnung von Sekunden erforderlich. Dies hat zur Folge, daß mit konventionellen Geräten nur relativ langsame dynamische Vorgänge untersucht werden können.

Durch die Entwicklung linearer Photodiodenarrays und verschiedener Vidicontypen besteht seit einiger Zeit die Möglichkeit, über einen größeren Wellenlängenbereich kontinuierlich arbeitende Vielkanaldetektoren in der UV/VIS-Spektrometrie zu verwenden. Statt die Daten mit einer Geschwindigkeit zu registrieren, die durch die Zeitkonstante bestimmt wird, wird die gleiche Information über alle aufgelösten Wellenlängenintervalle gleichzeitig erhalten. Dies bedeutet, daß durch die Verwendung von Vielkanaldetektoren ein großer Geschwindigkeitsvorteil zu verzeichnen ist. Von ebenso großer Bedeutung ist, daß zur Aufnahme eines Spektrums keinerlei mechanische Bewegungen erforderlich sind, da jedem Detektorelement eine feststehende Wellenlänge zugeordnet werden kann. Durch das Fehlen mechanischer Bewegungen während der Aufnahme eines Spektrums wird eine ausgezeichnete Wellenlängenreproduzierbarkeit erreicht.

Bei der Herstellung eines Spektrometers mit einem Vielkanaldetektor entfällt die aufwendige Mechanik. Andererseits wird der elektronische Aufwand vergrößert. Steigende Kosten für mechanische Teile und fallende für elektronische Bauelemente sprechen neben der hohen Registriergeschwindigkeit und der hohen Wellenlängenreproduzierbarkeit für den Einsatz von Vielkanaldetektoren in der UV/VIS-Spektrometrie.

2 Ausgangsposition der Arbeit

2.1 Literaturübersicht

Bei konventionellen, dispergierend arbeitenden Spektrometern wird mit einem Detektor zu einem Zeitpunkt immer nur die Strahlung einer Wellenlänge beobachtet. Daneben gibt es Polychromatoren, wie sie z.B. in der Stahlindustrie zur schnellen Analyse von Stahlproben verwandt werden, die mit mehreren Austrittsspalten und Sekundärelektronenvervielfachern ausgestattet sind. Damit ist eine simultane Messung bei mehreren Wellenlängen möglich. Allerdings sind solche Geräte sehr aufwendig und entsprechend kostenintensiv. Außerdem können auf Grund der Größe der Sekundärelektronenvervielfacher in der Fokalebene des Spektrometers nur relativ wenige Detektoren angebracht werden,und eine gleichzeitige Beobachtung dicht beieinander liegender Wellenlängen ist nicht ohne weiteres möglich. Haisch, Laqua und Hagenah[20] konstruierten ein System aus mehreren nebeneinander liegenden Spektrometeraustrittsspalten mit ebensovielen Strahlungsempfängern für die simultane Messung der Strahlungsenergien mehrerer direkt aneinander grenzender Wellenlängenbereiche. Aber auch hier ist aus apparativen Gründen

die Zahl der Detektoren beschränkt, d.h. es kann nur ein sehr kleiner Spektralbereich simultan untersucht werden.

Den entscheidenden Schritt vorwärts in Richtung auf die simultane Erfassung des gesamten gewünschten Spektralbereiches brachte die Entwicklung von Vielkanaldetektoren in den letzten Jahren. Diese Vielkanaldetektoren sind Produkte der modernen Halbleitertechnologie und enthalten auf einer Länge von 1 bis 2 cm bis zu mehr als 1000 Detektorelemente. Auch zweidimensionale Detektorarrays mit bis zu mehreren 10 000 Detektorelementen sind erhältlich.

Übersichtsartikel über Aufbau und Anwendung von Mehrkanaldetektoren sind von Talmi[49,50] veröffentlicht worden. Ebenfalls von Talmi[48] wurde ein Buch herausgegeben, in dem sich verschiedene Autoren mit der Anwendung von Vielkanaldetektoren in der Spektroskopie beschäftigen. Die in der folgenden Übersicht referierten Artikel sind nach den spektroskopischen Anwendungsgebieten aufgeteilt.

1. UV/VIS-Spektroskopie

Über die Eigenschaften von linearen Photodiodenarrays wurde von Horlick[25] und in der Arbeit von Yates und Kuwana[54] berichtet. Danach zeigen die einzelnen Photodioden ein lineares Integrationsverhalten, keinen Memoryeffekt (lag) und keinen Einfluß auf Nachbardioden (blooming). Milano und Kim[36] bestimmten mit einem linearen Photodiodenarray Hämoglobin in Blut. Zur quantitativen Auswertung der Spektren wurde die 1. Ableitung der Extinktion nach der Wellenlänge benutzt. Anderson et. al.[2] bestimmten Ni und Co nach der Bildung eines farbigen Komplexes in Wasser. Über den Einsatz eines CCD-Photodiodenarrays (charge-coupled- device) in der VIS-Spektroskopie berichtete Ratzlaff[41,42]. Das CCD-Photodiodenarray hat den Vorteil, daß der Integrationsbeginn bei allen Dioden identisch ist. Nach Ablauf einer Integrationsperiode wird das Signal in eine jeder Diode zugeordnete Speichereinheit übertragen. Während der nächsten Integrationsperiode werden die Signale seriell ausgelesen.
Über die Entwicklung eines UV/VIS-Spektrometers mit einem Vidicondetektor berichteten Milano et. al. [38,39]. Es wurden Scanraten von maximal 250 Hz erreicht. Die Kinetik mehrerer chemischer Reaktionen wurde von Hoffman und Pardue[22] untersucht. Die Autoren erreichten

eine Vergrößerung des linearen Bereiches durch automatische Einstellung des Verstärkers vor dem 10 Bit A/D-Wandler. In einer anderen Arbeit benutzten Hoffman und Pardue[23] einen Monochromator mit modifizierter Czerny-Turner-Anordnung mit 6 unter verschiedenen Winkeln angebrachten Spiegeln, um jeweils sechs 100 nm breite Segmente des optischen Spektrums zwischen 200 und 800 nm untereinander auf einem zweidimensionalen Vidicon zu registrieren. Bei diesem Verfahren wird ohne Verringerung der spektralen Auflösung die Größe des darstellbaren Spektralbereiches vergrößert.
Die Kinetik des Zerfalls von Hg(II)- und Zn(II)-Komplexen wurde von Ridder und Margerum[43] untersucht. Durch die Benutzung eines Vielkanaldetektors war es möglich, Konzentrationsänderungen mehrerer während des Zerfalls auftretender Substanzen zu verfolgen.

2. Emissionsspektroskopie

Die erste Veröffentlichung über den Einsatz von linearen Photodioden- und Phototransistorarrays stammt von Boumans und Brouwer[3]. Sie benutzten eindimensionale Arrays als Detektoren bei der Messung von Emissionslinien. Horlick[25] zeigte den Einfluß der Integrationszeit auf die Empfindlichkeit der Messung und erreichte

für verschiedene quantitative Messungen lineare Eichbeziehungen. Ein besonderer Vorteil von Emissionsspektrometern mit Vielkanaldetektoren gegenüber konventionellen Spektrometern liegt neben der Mehrkomponentenanalyse in der einfachen Untergrundkorrektur. Gleichzeitig zur Messung einer analytisch relevanten Emissionslinie, welche durch Untergrundstrahlung verfälscht ist, wird rechts und links dicht neben der Emissionslinie der Untergrund gemessen. Durch Interpolation der beiden Untergrundmessungen erhält man einen Wert für die Untergrundkorrektur, der die spektrale Verteilung der Untergrundstrahlung berücksichtigt. Diese Untergrundkorrektur kann für alle im betrachteten Spektralbereich auftretenden Linien durchgeführt werden. Durch die simultane Messung verschieden empfindlicher Emissionslinien eines Elementes wird der lineare Bereich der quantitativen Analyse ohne apparative Änderungen vergrößert.
Bei der Untersuchung von Linienprofilen mit SEV-Geräten ist die Bestimmung von Spektrallinien und Untergrund auf wenige Linien beschränkt[20], da pro Spektrallinie etwa 10 Detektoren benötigt werden.
Verschiedene elektronische Schaltungen zur digitalen Meßwerterfassung des Ausgangssignals von linearen Photodiodenarrays wurden von Horlick und Codding[24] angegeben. Sie stellten einen linearen Zusammenhang zwischen der Signalgröße und der Integrationszeit bzw. der Konzentration fest.

Zur simultanen Multielementanalyse durch Flammenemission wurde von Knapp et. al.[31] ein Spektrometer mit einem Vidicondetektor eingesetzt. Die Signal-Rausch-Verhältnisse verschiedener Vidicontypen bei der Emissionsspektroskopie werden von Cooney et. al.[6] mit Photomultipliern verglichen. Nach Howell und Morrison[26] ist bei der Emissionsspektroskopie von 23 Elementen bei Verwendung eines Vidicontetektors eine ähnliche Nachweisgrenze wie bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers zu erreichen. Felkel und Pardue[19] führten simultane Multielementbestimmungen mit einem Spektrometer mit Vidicondetektor durch. Als Anregungsquelle wurde ein DC-Plasma benutzt.

3. Atomabsorptionsspektroskopie

Wie bei der quantitativen Emissionsspektroskopie besteht bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) die Notwendigkeit einer Untergrundkorrektur, da die in der Küvette oder Flamme eintretende Strahlung nicht nur spezifisch von dem zu bestimmenden Element absorbiert wird, sondern auch zum Teil beträchtliche Streuungen an Partikeln auftreten können. Bei konventionellen Geräten wird alternierend zu der Strahlung der Hohlkathodenlampe die Emission einer Deuteriumlampe in den

Probenteil des Gerätes eingestrahlt. Die im wesentlichen unspezifische Schwächung der Deuteriumstrahlung wird zur Untergrundkorrektur herangezogen. Bei diesem Verfahren tritt das Problem auf, daß die Geometrie der Strahlengänge der beiden Lampen nicht identisch ist. Da die Verteilung der die Untergrundabsorption bestimmenden Partikel im Probenraum nicht homogen ist, treten bei dieser Untergrundkorrektur Fehler auf.

Bei einer neueren Methode der Untergrundkorrektur wird der Zeeman-Effekt ausgenutzt[4,33,47,52]. Bei diesem Verfahren wird an die Hohlkathodenlampe ein senkrecht zur Strahlungsrichtung stehendes magnetisches Feld angelegt. Dadurch splittet die betrachtete Spektrallinie in drei Komponenten (normaler Zeeman-Effekt) auf. Alle drei Komponenten sind linear polarisiert. Die π-Komponente ist parallel und die beiden σ-Komponenten sind senkrecht zum magnetischen Feld ausgerichtet. Nur noch die Wellenlänge der π-Komponente stimmt mit der Absorptionslinie überein. Die Wellenlängen der σ-Komponenten sind so wenig wellenlängenverschoben, daß sie zwar noch innerhalb der Bandbreite des Monochromators liegen, andererseits aber keine Überlappung mit der Absorptionsbande mehr auftritt. Ein rotierender Polarisator ist in Abhängigkeit vom Drehwinkel für die beiden Komponenten unterschiedlich durchlässig. Dadurch ist es möglich, die π-Komponente als Strahlungsquelle

für die Absorption und die σ-Komponenten als Referenz zu benutzen. Da sowohl π- wie auch σ- Komponenten Bestandteile des gleichen Strahles sind und daher identische Bereiche des Probenraumes durchlaufen, werden die Fehler der oben aufgeführten Deuteriumkompensation vermieden.

Horlick und Codding[24] beschrieben die Verwendung eines linearen Photodiodenarrays als Detektor für die AAS. Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen bei der Einzelanalyse von 8 Elementen (Zn, Fe, Mn, Mg, Cu, Ca, Cr, Na) im Bereich von 213,8 bis 589,0 nm wurden von Chuang, Natusch und O'Keefe[5] angegeben und sind etwa mit denen konventioneller Geräte vergleichbar. Die simultane Bestimmung von 2 und 3 Elementen wurde ebenfalls diskutiert. Dabei wurden als Hauptschwierigkeiten das Multiplexen mehrerer Strahlungsquellen und die Optimierung der Flammenbedingungen für mehrere Elemente angeführt.

Aldous, Mitchell und Jackson[1] bestimmten 7 Spurenmetalle simultan in Wasser mit einem Atomabsorptionsspektrometer mit Vidicondetektor. Die Standardabweichungen waren schlechter als bei konventionellen Einzelbestimmungen durch AAS. Die Entwicklung und Anwendung eines Atomabsorptionsspektrometers mit einem Vidicondetektor zur Multielementbestimmung von Cu, Ni, Mn, Cr, Fe und Co wurde von Felkel und Pardue[18] beschrieben.

4. Fluoreszenzspektroskopie

In der lichtschwachen Fluoreszenzspektroskopie muß vor den eigentlichen Detektor (lineares Photodiodenarray, Vidicon) ein Lichtverstärker[50] geschaltet werden. Ryan, Miller und Ingle[44] benutzten ein lineares Photodiodenarray mit Lichtverstärker als Detektor zur Bestimmung der Fluoreszenz und der Chemilumineszenz. Die Nachweisgrenze von Chininsulfat war 200 mal schlechter als bei Messungen mit einem Sekundärelektronenvervielfacher an dem gleichen Spektrometer. Die Kinetik der Oxidation von Vitamin B_1 wurde untersucht. Die Anwendung auf Chemilumineszenzmessungen wurde am Beispiel der Reaktion von Lucigenin mit Wasserstoffperoxid gezeigt. Kohen, Kohen und Salmon[32] benutzten einen Vidicondetektor mit Lichtverstärker zur Untersuchung der kinetischen Abläufe in lebenden Zellen. Weitere fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen mit Vidicondetektoren wurden von Vo-Dinh et. al.[12] und Talmi und Baker[51] durchgeführt. Zweidimensionale EEM-Spektren (Exitations-Emissions-Matrix) wurden von Johnson, Callis und Christian[27] aufgenommen. Dabei wurde die Anregungsstrahlung in vertikaler Richtung spektral zerlegt und die Fluoreszenzstrahlung in horizontaler Richtung. Mit einem zweidimensionalen Vidicon konnte direkt die gesamte EEM aufgenommen werden.

5. Flüssigkeitschromatographie

Durch die hohe Meßfrequenz bei der Erfassung eines größeren Spektralbereiches eignen sich Vielkanaldetektoren als Detektorsysteme für die Flüssigkeitschromatographie. Die Kopplung eines Flüssigkeitschromatographen mit einem Spektrometer mit Vielkanaldetektor kann mit der Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Massenspektrometer verglichen werden.

Die Entwicklung von zwei schnellen automatischen Spektrometersystemen mit linearen Photodiodenarrays als Detektorsysteme wurde von Dessy, Nunn und Titus[10] beschrieben. Mit dem aufwendigeren System konnten bis zu 20 Spektren pro Sekunde bei einem Spektralbereich von 200 bis 450 nm aufgenommen werden. Eine Weiterentwicklung des Gerätes[11] arbeitet mit zwei linearen Photodiodenarrays (Zweistrahlprinzip) in einem zwischen 200 und 800 nm einstellbaren Wellenlängenbereich von 256 nm Länge. Als Anwendungsbeispiel wurde die Trennung und Charakterisierung der Metaboliten einer carcinogenen Substanz angegeben.

Von Milano, Lam und Grushka[37] wurde die Derivativspektroskopie zur Deconvolution überlappender chromatographischer Peaks und zur Reduktion des Rauschens durch Lampenfluktuationen benutzt.

Ein Vergleich zwischen einem Vidicondetektor und einem Sekundärelektronenvervielfacher für die Detektion bei

der Flüssigkeitschromatographie wurde von Cooney et. al.[7] angestellt. Danach ist ein SEV-System etwas besser als ein Vidicon, aber viel langsamer.

McDowell und Pardue[13] setzten einen Vidicondetektor im Bereich von 200 bis 800 nm für die Flüssigkeitschromatographie ein. Es wurde eine Meßfrequenz von bis zu 100 Spektren pro Sekunde bei einem dynamischen Bereich von 10^4 erreicht. Rauschen und Nachweisgrenze waren ähnlich denen komerzieller Geräte. Es erfolgte eine quantitative Auswertung überlappter chromatographischer Peaks.

2.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein UV/VIS-Spektrometer mit einem linearen Photodiodenarray als Detektor entwickelt werden. Die Funktion des Spektrometers war durch Messungen an statischen und dynamischen Systemen zu testen.
Die Aufgabenstellung läßt sich in mehrere Teilgebiete gliedern :

1. Es war ein UV/VIS-Spektrometer aus einer Strahlungsquelle, einem Probenraum und einem Polychromator aufzubauen. Als Detektorsystem sollte ein lineares Photodiodenarray mit der erforderlichen Elektronik eingesetzt werden.
2. Das Spektrometer war so mit einem Mikroprozessorsystem zu koppeln, daß ein automatischer Betrieb des Spektrometers möglich ist.
3. Die zur Meßwerterfassung und -verarbeitung, zur graphischen Darstellung von Spektren auf einem XY-Schreiber und quantitativen Mehrkomponentenanalyse erforderliche Software war zu erstellen.
4. Die Linearität des Detektorsignals bezüglich der Integrationszeit und der Extinktion sollte getestet werden. Die Größe des Rauschens in

Abhängigkeit von der Extinktion war zu bestimmen.

5. Das Spektrometer sollte zur quantitativen Mehrkomponentenanalyse eingesetzt werden. Die dabei auftretenden Analysenfehler waren zu bestimmen.
6. Das Spektrometer sollte als Detektorsystem in der Flüssigkeitschromatographie eingesetzt werden. Überlappte chromatographische Peaks sollten quantitativ ausgewertet werden.

3 Aufbau eines mikroprozessorunterstützten Spektrometers mit einem linearen Photodiodenarray

In Abb. 3.1 ist der prinzipielle Aufbau der Meßapparatur dargestellt. Sie besteht aus Spektrometer mit dem linearen Photodiodenarray und der dazugehörigen Meßelektronik, sowie einem Rechnersystem mit der erforderlichen Peripherie.

3.1 Das Spektrometer mit linearem Photodiodenarray

3.1.1 Das Spektrometer

Bei den meisten Messungen wurde als Strahlungsquelle (S) eine 50 W Halogenlampe* mit Quarzkolben eingesetzt. Die Glühwendel ist 1,6 x 3,3 mm^2 groß und erreicht unter Betriebsbedingungen eine Farbtemperatur von 3300 K. Außerdem wurde eine Glühlampe 6 V, 30 W mit einem stabilisierten Gleichspannungsnetz-

*) Halogen-Bellaphot, 12 V, 50 W, Osram, bezogen bei Oriel, Darmstadt, Artikel-Nr. 6332

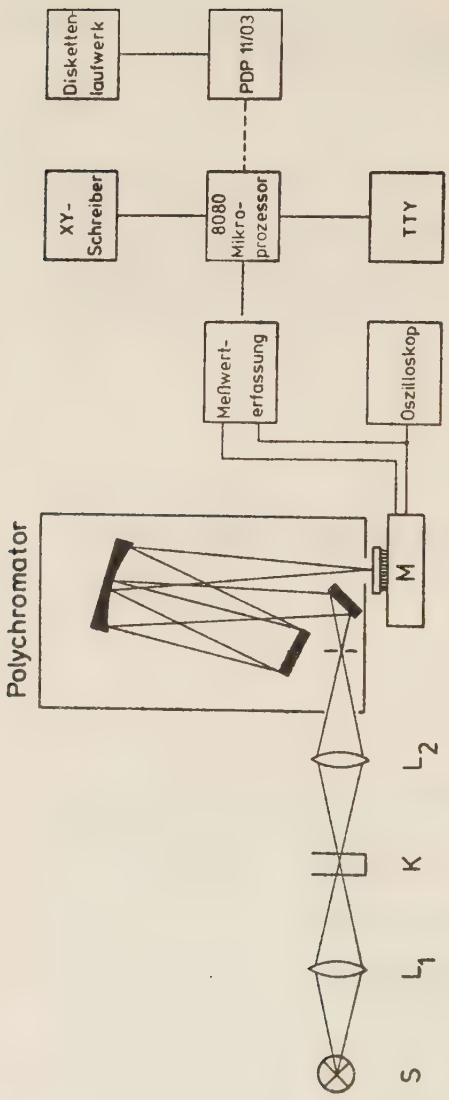


Abb. 3.1 Schematischer Aufbau der Meßapparatur
Bedeutung der Symbole siehe Text

gerät* und eine 150 W Xenonlampe** mit einem entsprechenden Netzgerät*** eingesetzt. Der Kolben der Glühlampe ist aus Glas gefertigt. Aus diesem Grunde ist die spektrale Charakteristik dieser Lampe im UV-Bereich wesentlich ungünstiger als die der Quarzhalogenlampe. Mit der Xenonlampe sind Messungen im UV-Bereich möglich. Allerdings führt die hohe Emission im sichtbaren Bereich des Spektrums, in dem das Photodiodenarray seine maximale Empfindlichkeit aufweist, zu einem großen Fehlstrahlungsanteil im Polychromator und daher zu großen Meßfehlern.

Zur Wellenlängencalibrierung diente eine Quecksilberniederdrucklampe****.

Durch die Quarzlinse L_1 (f=76,9 mm, d=18 mm) wird in der Küvette K eine Zwischenabbildung der Glühwendel S erzeugt. Eine 2. gleichdimensionierte Quarzlinse L_2 bildet die Glühwendel im Verhältnis 1:1 auf dem Eintrittsspalt des Polychromators ab. Bei den meisten

*) Netzgerät und Glühlampe zum Spektrometer DMR 21, Carl Zeiss, Oberkochen

**) Xenon-Hochdrucklampe XBO 150, Osram

***) Vorschaltgerät für Xenon-Hochdrucklampen VX 501r-6a, Zündgerät ZX 501, Siemens

****) Pen-Ray Quarzlampe, Ultra Violet Products Inc., San Gabriel, California

Messungen wurde ein Gitterpolychromator* in Littrow-Anordnung verwendet. Ganz besonders wichtig ist es, einen Polychromator mit sehr geringem Fehlstrahlungsanteil zu benutzen. Im Gegensatz zu konventionellen Geräten mit Austrittsspalt und Sekundärelektronenvervielfacher sind bei der Verwendung von Vielkanaldetektoren keine Austrittsspalte verwendbar . Daher ist der von jedem Detektorelement erfaßte Raumwinkel und damit der Einfluß der Fehlstrahlung sehr groß. Vorversuche mit einem modifizierten Polychromator eines AAS-Gerätes führten bei 450 nm und Verwendung der Xenonlampe zu einem Fehlstrahlungsanteil von bis zu 20%. Wesentlich bessere Ergebnisse wurden mit einem Prismenpolychromator** erzielt. Bei Messungen mit der Glühlampe wurde bei 450 nm ein Fehlstrahlungsanteil von ca. 3% registriert. Der Einsatz des oben genannten Gitterpolychromators bei zusätzlicher Verwendung von Absorptionsfiltern konnte den Fehlstrahlungsanteil noch weiter verringern (siehe Abschnitt 4.3).

*) Monochromator des UV/VIS-Spektrometers 550 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, ohne Austrittsspalt

**) Hilger E 484, Adam Hilger Ltd., London

In der Fokalebene des Polychromators ist die Einheit aus linearem Photodiodenarray und der Platine mit der Meßwerterfassung (M) so angeordnet, daß zur Justierung eine Verschiebung in Richtung der auftreffenden Strahlung (Scharfstellung der Abbildung) und in den beiden dazu senkrechten Richtungen möglich ist. Eine Justierung in den beiden zuletzt genannten Richtungen ist erforderlich, um das lineare Photodiodenarray vollständig zu beleuchten.

Der Polychromator besitzt eine Vorrichtung, durch die die Stellung des Gitters und damit der auf den Detektor fallende Spektralbereich verändert werden kann. Die Größe des Spektralbereiches wird durch die Lineardispersion des Polychromators und die Länge des Photodiodenarrays bestimmt. Der Polychromator enthält ein holographisches Gitter mit 1440 Linien pro Millimeter. Die Brennweite des Kollimatorspiegels beträgt f=173 mm. Strahlung der Wellenlänge 300 nm verläßt das Gitter unter einem apparativ vorgegebenen Winkel von 13,7° zur Normalen. Nach

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{\cos\beta}{f \cdot g \cdot n} \qquad (3.1)$$

λ = Wellenlänge

n = Ordnung der dispergierten Strahlung

g = Gitterkonstante

f = Brennweite des Kollimators

β = Winkel zwischen Austrittsrichtung und der Gitternormalen

$\frac{d\lambda}{dx}$ = Lineardispersion

beträgt die Lineardispersion 3,9 $nm \cdot mm^{-1}$. Bei einer Länge des Photodiodenarrays von 12,8 mm wird ein Spektralbereich von 50 nm erfaßt. Auf jede der 512 Dioden fällt ein Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda$=0,051 nm. Der strahlungsunempfindliche Bereich zwischen zwei Dioden entspricht einem Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda$=0,047 nm. Das Gitter ist B=2 cm breit. Das Auflösungsvermögen R nach

$$R = n \cdot g \cdot B = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \qquad (3.2a)$$

beträgt 28800. Bei 400 nm ergibt sich eine theoretische Auflösung von $\Delta\lambda$=0,014 nm.Dieser Wert ist viel kleiner als der auf eine einzelne Photodiode fallende Wellenlängenbereich. Nach

$$S = W \frac{d\lambda}{dx} \qquad (3.2)$$

S = spektrale Spaltbreite

W = geometrische Spaltbreite

kann die spektrale Spaltbreite berechnet werden. Wenn der Eintrittsspalt des Polychromators mit 0,013 mm so breit wie eine einzelne Diode ist (der Eintrittsspalt

wird im Verhältnis 1:1 in der Fokalebene abgebildet), beträgt die spektrale Spaltbreite 0,051 nm. Eine so geringe spektrale Spaltbreite ist bei der Aufnahme von UV/VIS-Spektren gelöster Substanzen nicht erforderlich.

Am Polychromator können 4 feste Spaltbreiten mit einer Spalthöhe von 2,5 mm eingestellt werden. In Tabelle 3.1 sind die geometrischen und spektralen Spaltbreiten angegeben. Außerdem ist die Anzahl der durch die Abbildung des Eintrittsspaltes auf dem Array überdeckten Photodioden aufgeführt.

Geometrische Spaltbreite	Spektrale Spaltbreite	Anzahl überdeckter Dioden
0,043 mm	0,17 nm	1,7
0,24 mm	0,94 nm	9,6
0,5 mm	1,95 nm	20
1,0 mm	3,90 nm	40

Tabelle 3.1 Verfügbare geometrische und spektrale Spaltbreiten und Anzahl der durch die Abbildung des Eintrittsspaltes überdeckten Dioden

Die Bandenhalbwertsbreite gelöster Substanzen ist im UV/VIS-Bereich im allgemeinen größer als 10 nm. Aus diesem Grund und um den Energiedurchsatz des Polychromators groß zu halten, wurde bei den meisten Messungen eine geometrische Spaltbreite von 0,24 mm und damit eine spektrale Spaltbreite von 0,94 nm gewählt.

3.1.2 Das lineare Photodiodenarray

Das lineare Photodiodenarray* besteht aus einer Reihe von 512 Siliziumphotodioden. Zu jeder Photodiode gehört ein Speicherkondensator, der durch eine von außen angelegte Spannung auf die Ladung Q_s aufgeladen wird. Durch auftreffende Strahlung wird die in der Dunkelheit sperrende Photodiode leitend,und es fließt ein Photostrom $i_p(n)$ (n=Nummer der Diode). Während einer Integrationsperiode (t_o bis t_1) wird dadurch die Ladung des Speicherkondensators um einen dem Produkt aus Strahlungsfluß und Zeit proportionalen Betrag verringert. Am Ende der Integrationsperiode wird der Speicherkondensator wieder auf die Ladung Q_s aufgeladen (siehe Abb. 3.2). Die dazu erforderliche Ladung ist die Meßgröße.
Die 512 Photodioden wurden aus Gründen der Zweckmäßigkeit in gerad- und ungeradzahlige Dioden aufgeteilt. Außer den Photodioden und Speicherkondensatoren enthält das lineare Photodiodenarray zwei Multiplexschaltungen, um die Signale der gerad- und ungeradzahligen Photodioden seriell auslesen zu können.

*) RL 512 S, Reticon Corporation, Sunnyvale, California

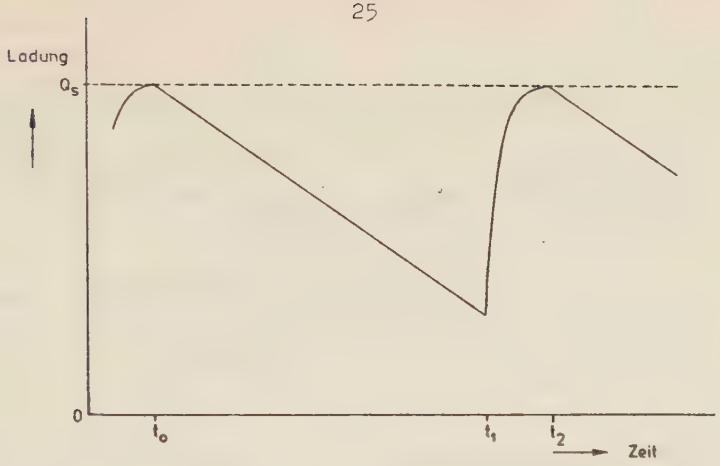


Abb. 3.2 Zeitlicher Verlauf der Ladung eines Arrayelementes (Photodiodenarray bestrahlt)
t_0-t_1 = Entladung durch Photonen
t_1-t_2 = Aufladung (Meßsignal)
t_0-t_2 = Integrationszeit

Das Photodiodenarray befindet sich in einem dual-in-line Gehäuse. Der photosensitive Bereich ist durch eine polierte Quarzscheibe abgedeckt. Die 512 Photodioden sind jeweils 13 µm breit. Bei einem Abstand von 12 µm zwischen zwei benachbarten Photodioden beträgt die Gesamtlänge des photosensitiven Bereiches 12,8 mm. Jedes Element ist 2,5 mm hoch und hat damit eine spaltähnliche Geometrie mit einem Seitenverhältnis von 100:1. Das verwendete Photodiodenarray RL 512 S ist im Vergleich zu anderen Typen durch den spaltförmigen Aufbau jeder Diode besonders zum Einsatz in Spektrometern geeignet. In Abb. 3.3 ist der

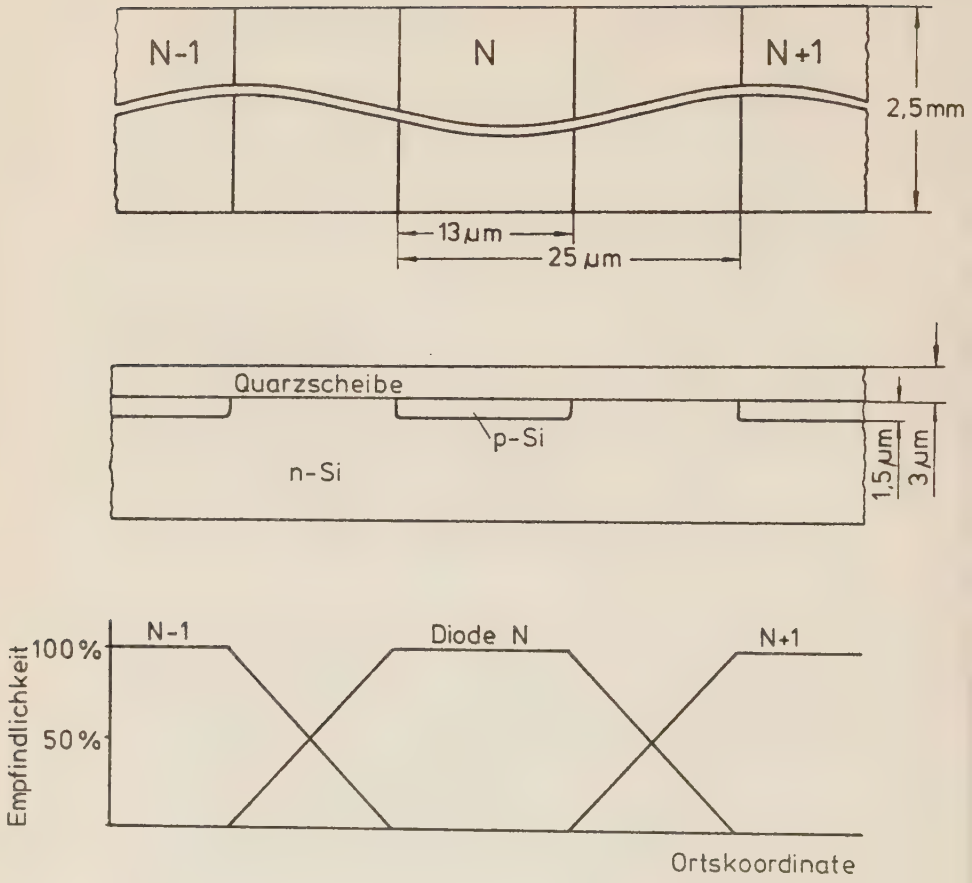


Abb. 3.3 Diodengeometrie und schematische Empfindlichkeitsverteilungsfunktion nach Herstellerangaben

geometrische Aufbau und eine schematische Empfindlichkeitsverteilungsfunktion nach Herstellerangaben dargestellt. Die Dioden bestehen aus p-dotierten Bereichen auf einem n-dotierten Siliziumsubstrat. Ein vereinfachtes Ersatzschaltbild zeigt Abb. 3.4.
Die relative Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge nach Herstellerangaben ist in Abb. 3.5 angegeben.

Jede Detektorzelle besteht aus einer aktiven Photodiode und einer Dummydiode mit je einem Speicherkondensator. Die Dummydioden sind so angeordnet, daß auf sie keine Strahlung fallen kann. Durch außerhalb des Photodiodenarrays stattfindende Differenzbildung zwischen den Signalen der aktiven und denen der Dummydioden werden die Einflüsse des Dunkelstroms und des Schaltrauschens verringert (siehe unten).
Aktive Photodioden und Dummydioden sind über Multiplexschaltungen mit den Ausgängen (Videoausgänge) verbunden. Da die Dioden in gerad- und ungeradzahlige aufgeteilt sind, gibt es 4 Videoausgänge :

1. ODD AKTIVE VIDEO Ausgang der ungeradzahligen aktiven Photodioden
2. ODD DUMMY VIDEO Ausgang der ungeradzahligen Dummydioden
3. EVEN AKTIVE VIDEO Ausgang der geradzahligen aktiven Photodioden
4. EVEN DUMMY VIDEO Ausgang der geradzahligen Dummydioden

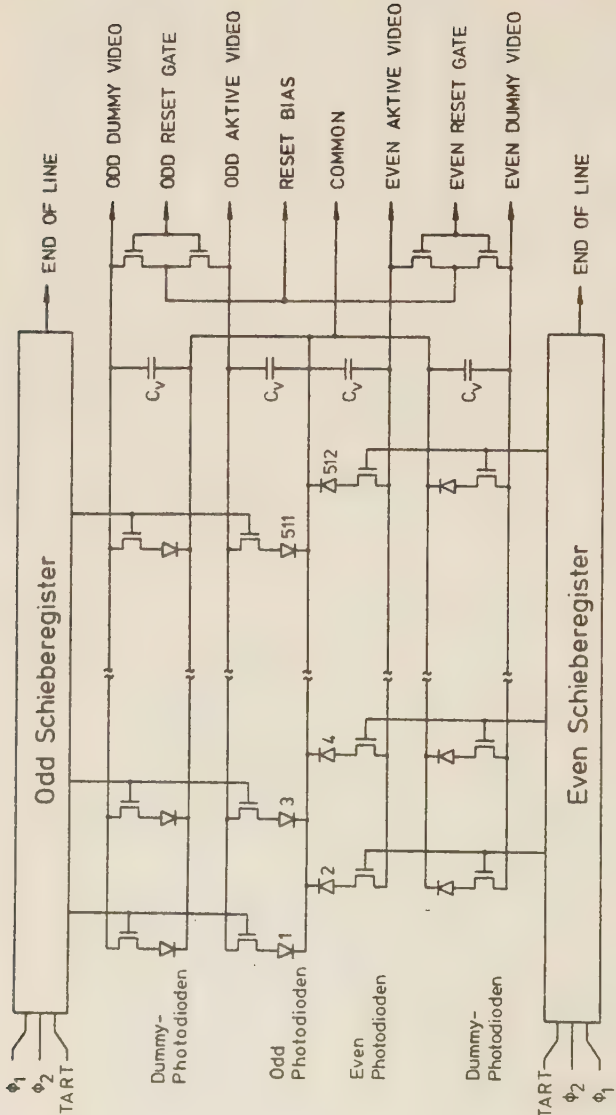


Abb. 3.4 Ersatzschaltbild des linearen Photodiodenarrays

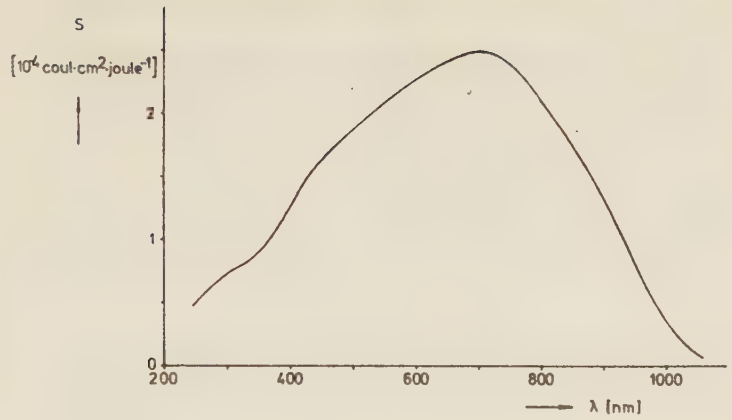


Abb. 3.5 Spektrale Charakteristik S der Photodioden nach Herstellerangaben

Jede der beiden Multiplexschaltungen besteht aus einem Schalter pro Diode, durch den die Diode mit dem entsprechenden Videoausgang verbunden werden kann, und einem Schieberegister. Die Schieberegister werden durch von außen angelegte Clocksignale getaktet. Ebenfalls von außen müssen Startimpulse angelegt werden, um die Funktion der Schieberegister und damit einen Scan zu starten. Die Schalter werden über die Schieberegister mit einer über die Clocksignale bestimmten Sequenz ein- und ausgeschaltet. Dadurch werden alle Kondensatoren nacheinander periodisch wieder auf die Ladung Q_S aufgeladen. Die Clocksignale für die gerad- und ungeradzahligen Dioden sind phasenverschoben, so

daß alternierend an den verschiedenen Videoausgängen jeweils die Signale der gerad- und ungeradzahligen Dioden anliegen. Die Signale der aktiven und der dazugehörenden Dummydioden treten jeweils gleichzeitig auf. Die Meßrate von Diode zu Diode wird durch die Clockfrequenz bestimmt. Unter Integrationszeit ist das Intervall zwischen zwei Meßimpulsen zu verstehen.

Im unbeleuchteten Zustand sind alle Photodioden gesperrt. Auf Grund der unvermeidbaren Leckwiderstände fließen trotzdem in allen Diodenpaaren geringe Ströme $i_d(n)$ gegen die Sperrichtung und verringern die Ladung der Kondensatoren. Durch auffallende Strahlung werden nur die aktiven Photodioden leitend und die Photoströme $i_p(n)$ verringern die Ladungen der Kondensatoren. Die durch die Photoströme $i_p(n)$ abgeflossenen Ladungen sind proportional dem Produkt aus Strahlungsfluß und Zeit. Nach Ablauf einer Integrationsperiode werden alle Kondensatoren der Reihe nach wieder aufgeladen, d.h. die durch $i_d(n)$ und $i_p(n)$ verringerten Ladungen der aktiven und die nur durch $i_d(n)$ verringerten Ladungen der Dummydioden werden alle wieder auf den Wert Q_s ergänzt. Daher tritt für jeden Kanal (aktive geradzahlige Dioden, geradzahlige Dummydioden, aktive ungeradzahlige Dioden, ungeradzahlige Dummydioden) eine Folge von 256 Ladungsimpulsen auf.

Da die Leckströme $i_d(n)$ der aktiven und der Dummydioden etwa gleich groß sind, kann durch Vergleich der Signale von aktiven und Dummydioden eine Verringerung der Abhängigkeit der Videosignale vom Leckstrom erzielt werden.

Zusätzlich zu dem Meßsignal tritt an den beiden aktiven Videoausgängen ein durch kapazitive Kopplung hervorgerufenes Schaltrauschen auf. Ein ähnliches Rauschen liegt auch bei den Videoausgängen der Dummydioden vor. Durch die oben aufgeführte Differenzbildung wird auch dieses Schaltrauschen weitgehend eliminiert.

3.1.3 Meßwerterfassung

Zur Meßwerterfassung wurde zunächst ein Box-Car-Integrator* eingesetzt, der später durch eine von der Herstellerfirma des Photodiodenarrays gelieferte Schaltung** ersetzt wurde. Die Meßwerterfassung beinhaltet die Steuerlogik zum Betreiben des linearen Photodiodenarrays RL 512 S und zur Erzeugung eines zur Digitalisierung geeigneten

*) Herrn Dr. Hagenah danke ich für die Entwicklung dieser Schaltung

**) RC 1024 SA, Reticon Corporation, Sunnyvale, California

Videosignals. Die Meßwerterfassung besteht aus zwei wesentlichen Teilen :

1. digitale Logik
2. analoge Signalverarbeitung

In Abb. 3.6 ist die Meßwerterfassung vereinfacht wiedergegeben.

Digitale Logik

Die digitale Logik ist aus TTL-Bausteinen aufgebaut und steuert das Photodiodenarray und die Signalverarbeitung.

In dem Oszillator U_1 wird eine durch das Potentiometer P_1 einstellbare Clockfrequenz erzeugt. Das Clocksignal dient der Synchronisation aller Kontroll- und Steuersignale, die in den Bausteinen U_2 (4 Bit-Zähler) und U_4 (read only memory) von dem Clocksignal abgeleitet werden.

In einem programmierbaren Zähler U_3 werden die Ausgangssignale von U_2 gezählt. Wenn der Zähler die voreingestellte Zahl von Impulsen gezählt hat, erzeugt er das Startsignal. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Startimpulsen ist die Integrationszeit. Mit dem Startsignal werden die beiden Schieberegister im Array gestartet. Gesteuert durch die in U_4 von dem Clocksignal abgeleiteten Signale $\emptyset_1$, $\emptyset_2$, $\emptyset'_1$ und $\emptyset'_2$ werden alternierend die Videosignale der gerad- und ungeradzahligen Dioden ausgelesen.

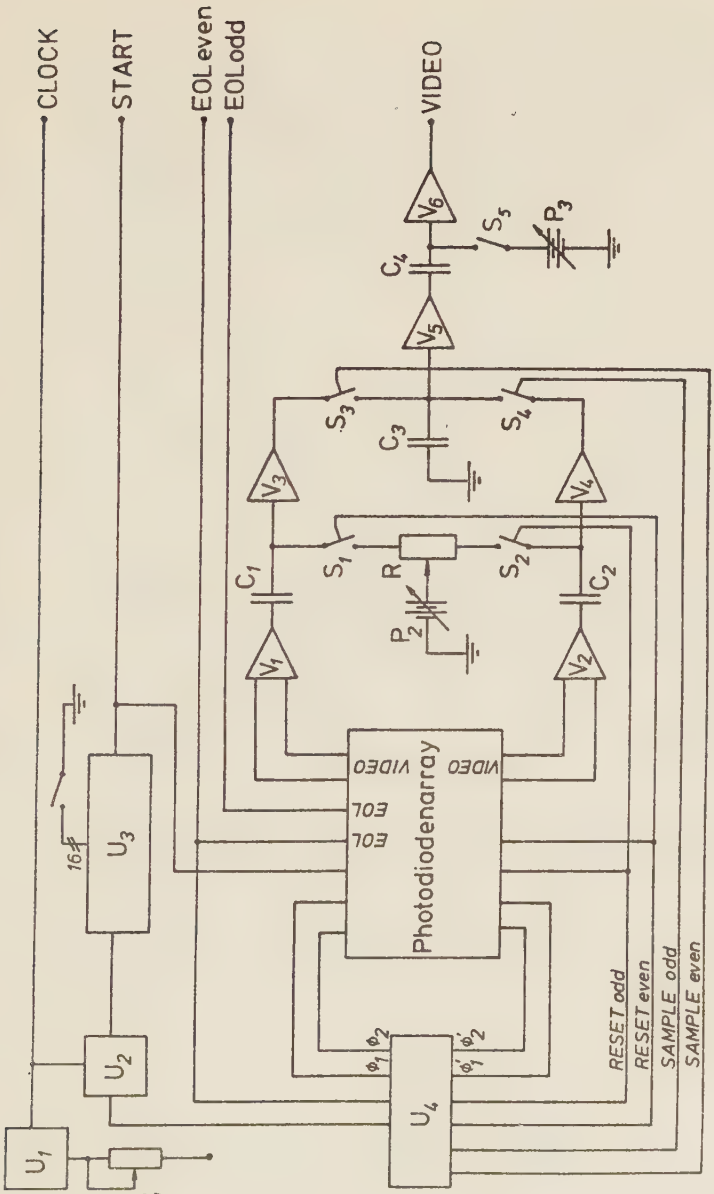


Abb. 3.6 Schematische Darstellung der Meßwerterfassung
Bedeutung der Symbole siehe Text

Analoge Signalverarbeitung

In den Operationsverstärkern V_1 und V_2 werden die Signale der Dummydioden von denen der aktiven Photodioden subtrahiert. Die gepulsten Signale werden differentiert durch die Referenzschalter (FET-Schalter) S_1 und S_2 mit dem Widerstand R und den Referenzkondensatoren C_1 und C_2. Gleichstromanteile und niederfrequentes Rauschen werden dabei eliminiert, da die Differenzierungsschaltung als Hochpaßfilter wirkt. Außerdem erlaubt dieser Schaltkreis durch das Potentiometer P_2 die Signalniveaus der beiden Signalverarbeitungskreise auf das gleiche Potential einzustellen.

Die zeitlich alternierenden Signale der gerad- und ungeradzahligen Dioden werden über die Schalter S_3 und S_4 und den Kondensator C_3 der Sample-und-Hold-Schaltung vereinigt. S_3 und S_4 werden alternierend jeweils für die Dauer einer Clockperiode geschlossen (siehe Abb. 3.8). Zwischen dem Schließen der beiden Schalter liegen drei Clockperioden, so daß das Videosignal insgesamt für die Dauer von vier Clockperioden anliegt.

Durch den Koppelkondensator C_4 wird der Wechselspannungsanteil der kombinierten Videosignale auf den Ausgangsverstärker V_6 geführt.

In der Zeit zwischen dem Ende eines Scans und dem Start des nächsten wird der Kondensator C_4 auf eine an P_3 einstellbare Spannung über den Schalter S_5 aufgeladen. Dadurch wird der Systemnullpunkt festgelegt.
Das Videosignal kann auf einem Oszilloskop gegen die Zeit dargestellt werden. Man erhält so ein Intensitätsspektrum.

3.2 Digitalisierung

Diese Schaltung besteht im wesentlichen aus 3 Teilen :

1. Analogverstärker
2. A/D-Wandler
3. Steuerung des A/D-Wandlers

Der prinzipielle Aufbau der Digitalisierung ist in Abb. 3.7 angegeben.
In dem Analogteil wird das von der Meßwerterfassung kommende Videosignal durch einen Operationsverstärker* um den Faktor 3,3 verstärkt, um den vollen dynamischen Bereich (0 bis 5 V) des A/D-Wandlers auszunutzen.

*) AD 507 K,Analog Device GmbH, München

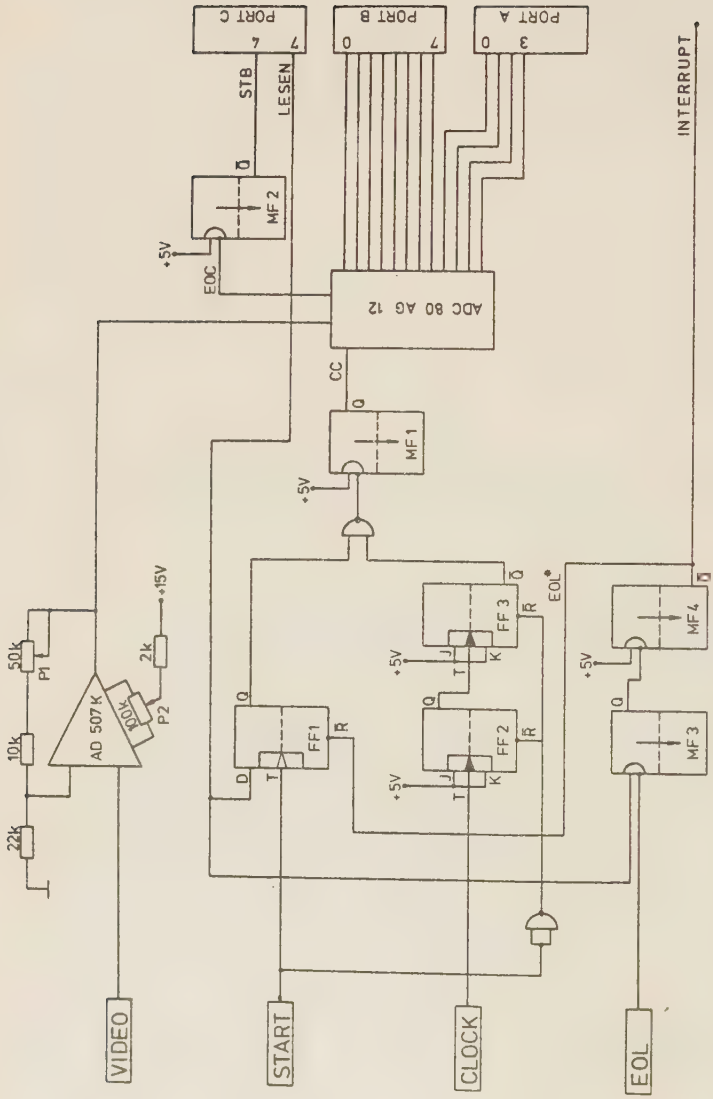


Abb. 3.7 Schematische Darstellung der Digitalisierung,
Bedeutung der Symbole siehe Text

Die Ansteuerung des A/D-Wandlers wird durch den Logikteil mit den Flip-Flops (FF) 1 bis 3 und den Monoflops (MF) 1 bis 4 bewirkt.
Bei der Meßwerterfassung eines Scans spielen sich die im folgenden beschriebenen Vorgänge ab (siehe das Zeitablaufdiagramm in Abb. 3.8) :
Wenn vom Mikroprozessor das Bit "LESEN" (Port C, Bit 7) gesetzt ist, wird mit der steigenden Flanke des nächsten Startsignals FF 1 gesetzt, dies zeigt an, daß ein Scan abgearbeitet wird. Die Clockimpulse werden in FF 2 und FF 3 1:4 untersetzt, so daß, beginnend mit dem Startimpuls, $\overline{Q}$ von FF 3 gesetzt wird. Jedes Videosignal liegt für die Dauer von 4 Clockimpulsen an.
Die Phasenverschiebung zwischen dem Beginn eines Videosignals und dem Setzen von FF 3 beträgt 2 Clockimpulse. Dadurch ist gewährleistet, daß beim Setzen von FF 3 das Videosignal stabil anliegt. Die Ausgänge von FF 3 und FF 1 werden NAND-verknüpft und erzeugen durch MF 1 einen Impuls (CONVERT COMMAND), der die Digitalisierung des Videosignals im A/D-Wandler* auslöst. Das Ende der Digitalisierung wird durch die fallende Flanke des Statusausganges EOC (END OF CONVERSION) angezeigt. Diese fallende Flanke erzeugt durch MF 2

*) ADC 80 AG, Burr Brown, Stuttgart

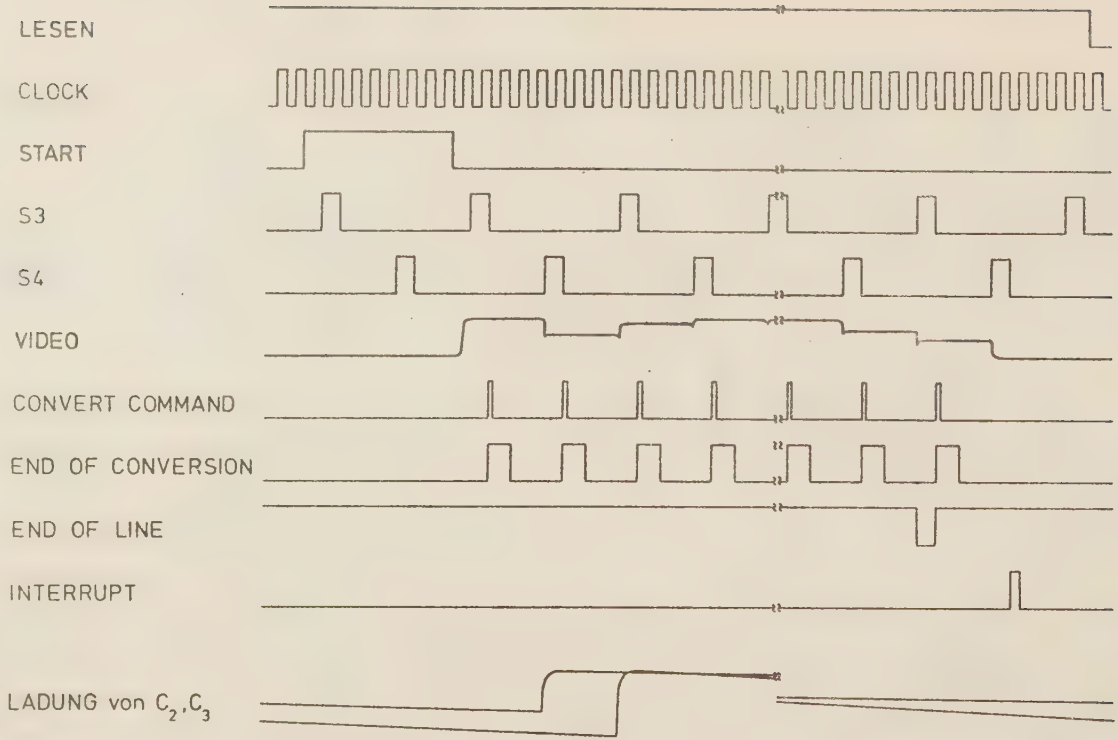


Abb. 3.8 Zeitablaufdiagramm

einen STROBE-Impuls, mit dem das 12-Bit-Videosignal in den Eingangspuffer der Mikroprozessorports (Port A, Port B) eingeschrieben wird. Außerdem zeigt der STROBE-Impuls dem Mikroprozessor an, daß in Port A und B ein Videosignal vorliegt und löst dadurch den Einlesevorgang aus.
Gleichzeitig mit dem letzten Videosignal wird das Signal EOL (END OF LINE) zurückgesetzt. Um das letzte Videosignal auch noch digitalisieren zu können, wird EOL durch MF 3 und MF 4 um 100 µs verzögert (EOL^*).
EOL^* löscht FF 1 und verhindert damit eine weitere Ansteuerung des A/D-Wandlers. Dadurch entstehen auch keine STROBE-Impulse mehr für den Mikroprozessor. Außerdem erzeugt EOL^* im Mikroprozessor einen Interrupt, der es dem Mikroprozessor ermöglicht, die Aufnahme des nächsten Spektrums vorzubereiten.
Bleibt das Bit "LESEN" gesetzt, so wird mit dem nächsten Startsignal FF 1 erneut gesetzt und die Aufnahme des nächsten Scans beginnt.
Wird "LESEN" gelöscht, kann FF 1 nicht gesetzt und auch kein Interrupt mehr erzeugt werden.

3.3 Das Mikroprozessorsystem

Für die Verarbeitung der digitalen Signale wird ein Mikroprozessorsystem SBC 80/10* verwendet. In Abb. 3.9 ist das Blockdiagramm des Mikroprozessorsystems mit den peripheren Geräten angegeben.
Das Mikroprozessorsystem enthält eine 8080-Zentraleinheit (8 Bit) und verfügt über 24 k PROM und 21 k RAM. Im PROM-Bereich sind das Monitorprogramm, eine Bibliothek für mathematische Operationen, das Meßwerterfassungsprogramm, das Graphikprogramm, sowie einige andere kleinere Programme gespeichert.
Im RAM-Bereich können bis zu 24 Spektren gespeichert und verarbeitet werden. Die Komunikation mit dem Mikroprozessorsystem erfolgt über eine Konsole.
Der Mikroprozessor übernimmt keine steuernden Funktionen, d.h. das Spektrometer mit Diodenarray, Meßwerterfassung und Digitalisierung ist vollständig autark. Dies ist möglich, da die Meßfrequenz auf 12,5 kHz (80 µs zur Erfassung des Meßwertes einer Photodiode) eingestellt wurde und das Photodiodenarray daher langsamer arbeitet als der Mikroprozessor, d.h. die Daten fallen langsamer an, als sie vom Mikroprozessor eingelesen werden.

*) Intel Corporation, Santa Clara, California

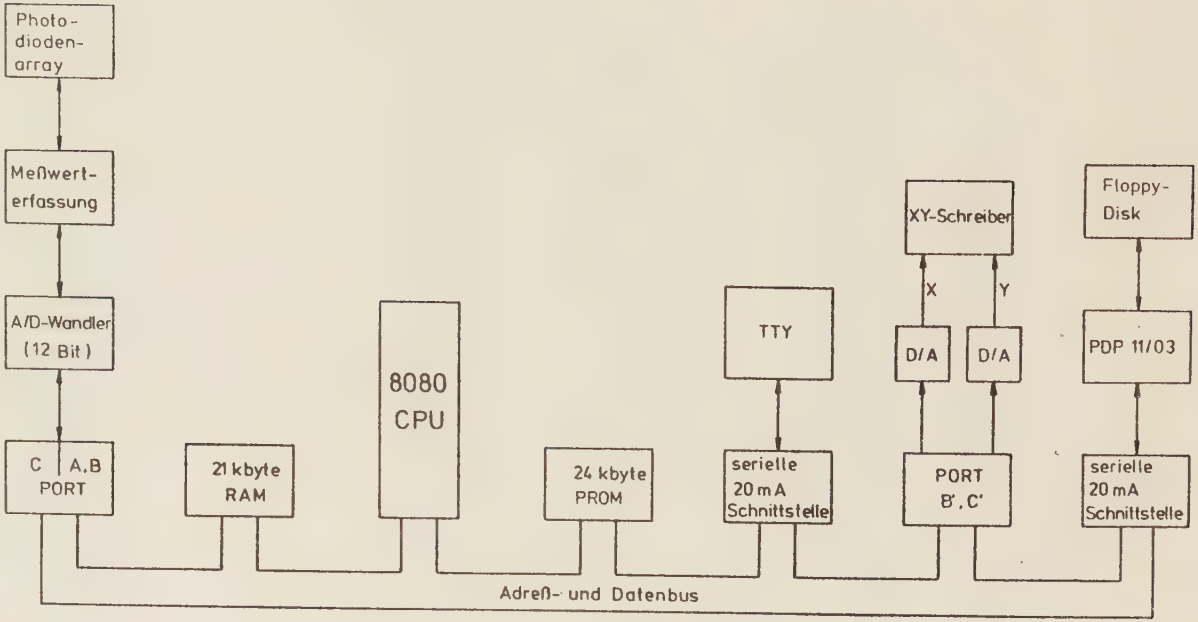


Abb. 3.9 Blockdiagramm des Mikroprozessorsystems mit den peripheren Geräten

Das Einlesen eines einzelnen Wertes wird durch das STROBE-Signal ausgelöst.
Im Mikroprozessor werden die Daten als Gleitkommazahlen mit 16-Bit-Mantisse und 8-Bit-Exponent verarbeitet. Extinktionen werden in Milliextinktionseinheiten berechnet.
Die Daten können numerisch auf der Konsole ausgegeben werden oder über eine serielle 20 mA-Schnittstelle zu einem PDP 11/03 Minicomputer übertragen und dort auf einer Diskette gespeichert werden. Um Speicherraum zu sparen, werden auf dem externen Speichermedium die Daten als 16-Bit-Integerzahlen gespeichert. Eine graphische Spektrendarstellung ist über eine parallele Schnittstelle und zwei D/A-Wandler auf einem XY-Schreiber möglich.
Die zum Betrieb des Mikroprozessors erforderlichen Programme wurden in der INTEL-Assemblersprache erstellt und auf einer Großrechenanlage* in den Maschinencode übersetzt.

*) TR 440, Telefunken Computergesellschaft mbH, Konstanz

3.4 Software

Um die bei der Analyse vom Detektor erfaßten Daten mit dem Mikroprozessor erfassen, speichern und verarbeiten zu können, war die Erstellung einer umfangreichen Software erforderlich. In den folgenden Abschnitten werden Aufgaben und Eigenschaften der wesentlichen Programme diskutiert.

3.4.1 Software zur Erfassung und Verarbeitung von Meßdaten

Das Initialisierungsprogramm ERFAS und die Interruptbehandlung INTER erfüllen folgende Aufgaben :

1. Übernahme und Akkumulation von Meßdaten
2. Speicherung von Spektren
3. Mittelwertbildung
4. Subtraktion des Dunkelstroms
5. Berechnung der Extinktion
6. Datentransfer zur PDP 11/03
7. Aufnahme mehrerer Spektren

Das Flußdiagramm des Programms ERFAS ist in Abb. 3.10 dargestellt. Nach der Eingabe der Meßparameter (siehe

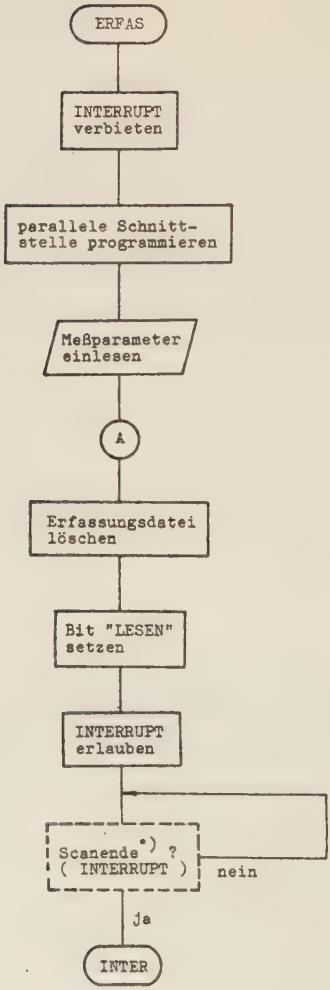


Abb. 3.10 Flußdiagramm des Initialisierungsprogramms ERFAS

*) Es wird nicht softwaremäßig das Auftreten eines Interrupts abgefragt. Im Flußdiagramm ist die Abfrage eingefügt, um den Programmablauf besser verständlich zu machen.

Tabelle 3.2) wird die Erfassungsdatei gelöscht und das Bit "LESEN" gesetzt. Nachdem ein Interrupt erlaubt worden ist, wartet das Programm in einer Endlosschleife auf das Auftreten eines Interrups, welcher das Ende eines Scans anzeigt (siehe Abschnitt 3.2).
Im Verlauf der Interruptbehandlung durch das Programm INTER (Abb. 3.11) werden die oben genannten Aufgaben erfüllt. Während der Interruptbehandlung sind weitere Interrupts zulässig, die jedoch aus zeitlichen Gründen erst nach dem Punkt "D" oder in der Meßwerterfassungsschleife nach dem Punkt "C" (Abb. 3.11) auftreten können.
Tritt während der Interruptbehandlung nach dem Punkt "D" ein weiterer Interrupt auf, so führt dieser nur zu einer Dekrementierung des Intervallzählers. Danach wird die Interruptbehandlung des vorherigen Interrupts fortgesetzt. Damit das Programm in dieser Weise ablaufen kann, muß das Intervall zwischen der Aufnahme zweier Spektren hinreichend groß sein (siehe Tabelle 3.3).

Tritt während der Interruptbehandlung nach dem Punkt "C" ein weiterer Interrupt auf, so ist die Behandlung des vorherigen Interrupts beendet, d.h. ein Scan ist registriert worden, und das Programm INTER wird erneut durchlaufen.

Nach der Aufnahme und Verarbeitung der geforderten Anzahl von Spektren wird das Bit "LESEN" zurückgesetzt. Damit wird das Auftreten weiterer Interrupts hardwaremäßig unterbunden und der Programmlauf ist beendet.

Meßparameter	Bedeutung
DATEINUMMER	Nummer der Datei, in der das erste Spektrum der Meßreihe gespeichert wird (0...23)
SPEKTRENANZAHL	Anzahl der zu registrierenden Spektren (1...24 bzw. bei externer Speicherung 1...255)
UNTERBRECHUNG	Spektrenregistrierung = 0 kontinuierlich ≠ 0 diskontinuierlich
INTERVALL	Anzahl der nicht zu registrierenden Scans zwischen der Aufnahme zweier Spektren
ÜBERTRAGUNG	Datenübertragung zur PDP 11/03 = 0 nein ≠ 0 ja
DEVICE	Name des angesprochenen Diskettenlaufwerks (DX0, DX1)
NAME	Name der Datei auf dem Diskettenlaufwerk (9 Zeichen lang)
SCANANZAHL	Zahl der Akkumulationen (1...65535)
DUNKELSTROMSUBTRAKTION	= 0 nein ≠ 0 ja
EXTINKTION	Extinktionsberechnung = 0 nein ≠ 0 ja

Tabelle 3.2 Parameter des Programms ERFAS

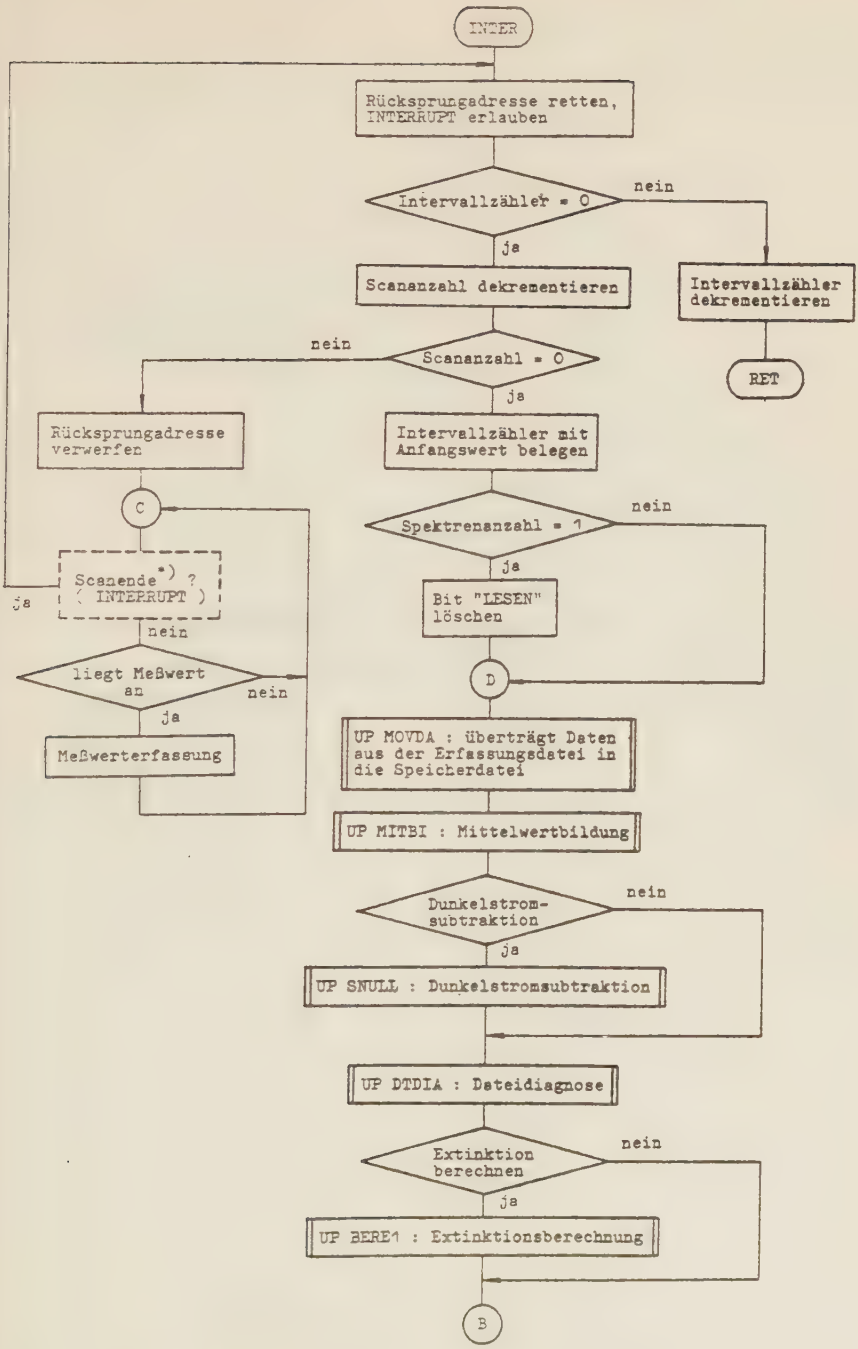


Abb. 3.11 Flußdiagramm der Interruptbehandlung INTER

*) siehe Fußnote in Abb. 3.10

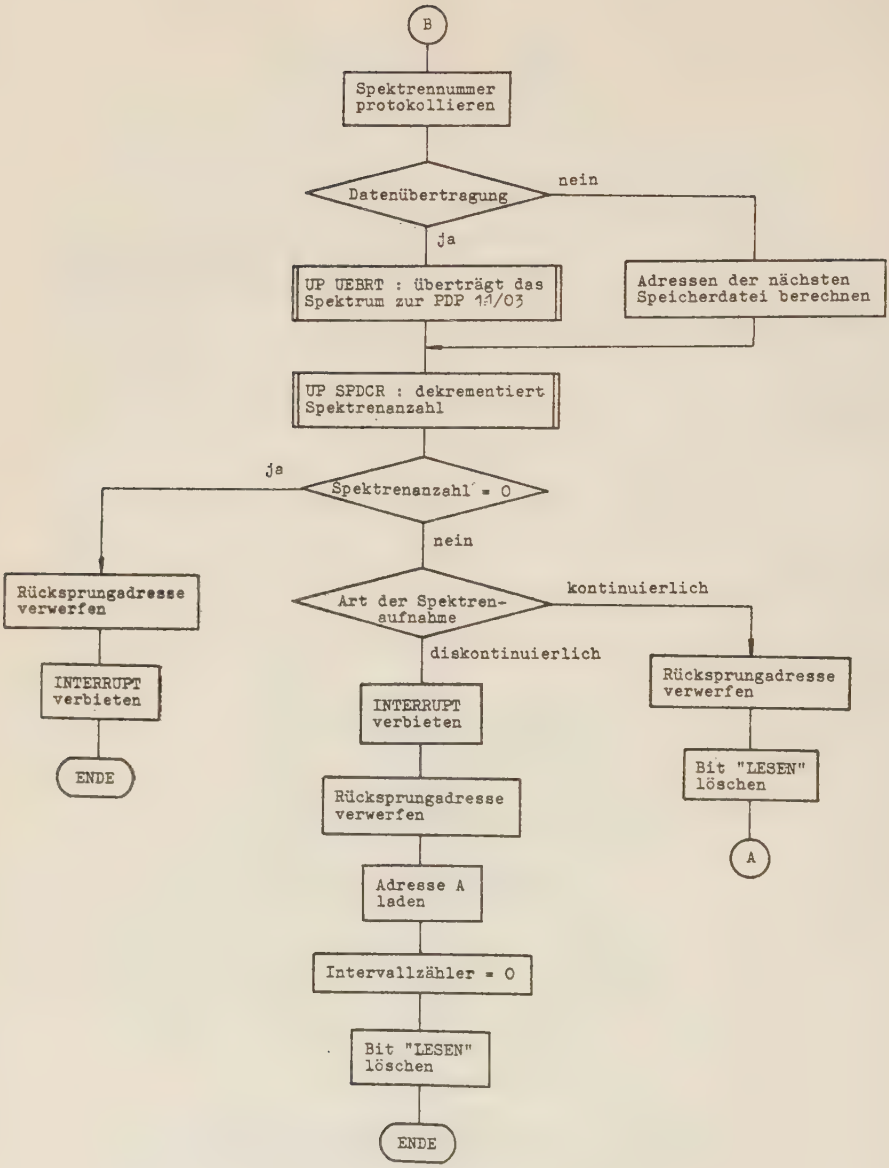


Abb. 3.11 Flußdiagramm der Interruptbehandlung INTER (Fortsetzung)

Registrierung und Akkumulation von Meßdaten

In dem Programmteil "C" (Abb. 3.11,) wird in einer Abfrageschleife ständig geprüft, ob ein Meßwert in den Eingangspuffer der Mikroprozessorports geschrieben worden ist. Ist dies der Fall, so werden zunächst die niederwertigen 8 Bit in den Akkumulator eingelesen, zu den niederwertigen 8 Bit bereits akkumulierter Meßwerte der gleichen Photodiode addiert und die Summe in der Erfassungsdatei abgelegt. Anschließend werden die 4 höherwertigen Bit eingelesen und entsprechend verarbeitet. Damit ist die Akkumulation des Meßwertes einer Photodiode abgeschlossen.
Nun erfolgt der Sprung zum Anfang dieses Programmteils (Punkt "C"), in dem auf den Meßwert der nächsten Photodiode gewartet wird.
Sind die Meßwerte aller Photodioden eingelesen, so wird kein weiterer Meßwert in den Eingangspuffer geschrieben, und das Programm durchläuft die Abfrageschleife, bis ein Interrupt das Ende des Scans anzeigt.
Zwischen Mikroprozessor und Spektrometer wird kein Quittungssignal ausgetauscht. Die Meßwerterfassung darf die Daten also höchstens so schnell liefern, wie der Mikroprozessor sie verarbeiten kann. Der Ablauf der gesamten oben beschriebenen Meßwerterfassungsroutine (Programmteil "C") erfordert 60 μs, wenn die

Abfrageschleife am Anfang nur einmal durchlaufen wird. Im ungünstigen Fall muß die Abfrageschleife zweimal durchlaufen werden. Dieser Fall tritt ein, wenn der Meßwert einer Photodiode unmittelbar nach der Statusabfrage des Eingangspuffers in den Eingangspuffer geschrieben wird. Berücksichtigt man diesen ungünstigen Fall, dann benötigt der Mikroprozessor zur Erfassung des Meßwertes einer Photodiode 74 μs. Damit die obige Bedingung erfüllt wird, darf höchstens alle 74 μs ein Meßwert in den Eingangspuffer geschrieben werden. Aus diesem Grunde wurde die Frequenz des Oszillators der Meßwerterfassung so eingestellt, daß die Daten mit einer Frequenz von 12,5 kHz, d.h. alle 80 μs anfallen. Damit ist eine sichere Erfassung der Daten gewährleistet.

Speicherung von Spektren

Die während der Akkumulation mehrerer Scans anfallenden Daten der 512 Photodioden werden in der Erfassungsdatei zwischengespeichert. Nach Abschluß aller Akkumulationsschritte werden die Daten in die bei der Eingabe der Meßparameter spezifizierte Speicherdatei übertragen. Da während der Untersuchungen die Daten eines Kanals der Meßwerterfassung (die Daten aller geradzahligen Dioden) eine starke Drift aufwiesen, werden nur die Daten der ungeradzahligen Dioden in die Speicherdatei übertragen.

Mittelwertbildung

Bei der Erfassung und Akkumulation der Meßwerte fallen die Daten als 24-Bit-Integerzahlen an. Bei der Mittelwertbildung, d.h. bei der Division durch die Scananzahl werden durch den benutzten Algorithmus 16-Bit-Integerzahlen erhalten.
Zur Erhöhung der Rechengenauigkeit (z.B. bei der Division) werden die Daten im Anschluß an die Mittelwertbildung in Gleitkommazahlen (16-Bit Mantisse, 8-Bit Exponent) gewandelt und alle folgenden Operationen mit Gleitkommazahlen durchgeführt.

Dunkelstromsubtraktion

Im unbeleuchteten Zustand erzeugen die Photodioden einen für jede Photodiode unterschiedlich großen Dunkelstrom. Das in einer getrennten Messung des verdunkelten Photodiodenarrays registrierte und gespeicherte Dunkelstromspektrum (Datei 23) wird von den Daten eines aufgenommenen Spektrums subtrahiert.

Extinktionsberechnung

Wenn bei der Eingabe der Meßparameter eine Extinktionsberechnung gefordert wurde, werden nach Gleichung 3.3 die Extinktionen berechnet und in die Speicherdatei geschrieben. Der Referenzstrahlungsfluß I_o in Abhängigkeit von der Photodiodennummer muß dazu in einer vorangegangenen Messung bestimmt und gespeichert worden sein (Datei 0).

Datentransfer zur PDP 11/03

Der Datentransfer zur PDP 11/03 erfolgt im wesentlichen durch das in Abschnitt 3.4.3 beschriebene Programm T8080.

Aufnahme mehrerer Spektren

Bei der Aufnahme mehrerer Spektren ist zwischen einer kontinuierlichen und einer diskontinuierlichen Spektrenregistrierung zu unterscheiden. In beiden Fällen können alle Funktionen des Programms INTER (Scanakkumulation mit Mittelwertbildung, Dunkelstromsubtraktion, Extinktionsberechnung und Datentransfer zur PDP 11/03) aufgerufen

werden. Erfolgt keine Datenübertragung zur PDP 11/03, so werden die Spektren (maximal 24) in aufeinanderfolgenden Dateien im Mikroprozessor gespeichert. Bei der Datenübertragung ist im Mikroprozessor nur eine Datei als Zwischenspeicher erforderlich, und es können maximal 255 Spektren hintereinander registriert und zur PDP 11/03 übertragen werden.

Bei der diskontinuierlichen Spektrenregistrierung wird die Programmbearbeitung nach der Aufnahme eines Spektrums unterbrochen. Die Registrierung des nächsten Spektrums kann zu einem beliebigen Zeitpunkt manuell gestartet werden. Dabei ist eine erneute Eingabe der Meßparameter nicht erforderlich. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß die Meßparameter nur einmal eingegeben werden müssen und die Aufnahme des jeweils nächsten Spektrums sehr einfach zu starten ist.

Bei der kontinuierlichen Spektrenregistrierung wird zwischen der Aufnahme zweier Spektren eine für die Meßreihe konstant bleibende, in Einheiten der Integrationszeit frei wählbare Pause gemacht. Diese Pause muß mindestens so lang sein, daß zwischen der Erfassung zweier Spektren die bei der Eingabe der Meßparameter angegebenen Programmteile ausgeführt werden können.

In Tabelle 3.3 sind die bei den verschiedenen Programmabläufen mindestens erforderlichen Pausen (Intervalle) angegeben. Eine kürzere Pause führt zu einem Systemzusammenbruch.

Zeitbedarf

In Tabelle 3.3 ist der Zeitbedarf der möglichen Programmabläufe der Programme ERFAS und INTER angegeben. Verbesserungsfähig bezüglich der Rechenzeit wäre im wesentlichen die Extinktionsberechnung. Durch Benutzung eines anderen Algorithmus zur Logarithmierung und eine optimierte Programmstruktur sollte die Rechenzeit halbiert werden können.
Zeitbestimmend für die externe Datenspeicherung auf einer Diskette der PDP 11/03 ist nicht die Datenübertragung, sondern das Abspeichern der Daten auf einer Diskette. Durch eine doppelt gepufferte Arbeitsweise, bei der die Daten sofort nach dem Empfang quittiert und dann erst auf der Diskette gespeichert werden, sollte der Zeitbedarf um 1 bis 2 s reduziert werden können. Eine weitere Verringerung des Zeitbedarfs kann durch Verwendung eines Speichermediums mit geringerer Zugriffszeit (z.B. Plattenspeicher) erzielt werden.

Programmteil	Zeitbedarf [s]	Ausführung			
Aufname eines Spektrums	0,045	x	x	x	x
Daten in die Speicherdatei übertragen	0,008	x	x	x	x
Mittelwertbildung	0,7	x	x	x	x
Dunkelstromsubtraktion	0,2	x	x	x	x
Extinktionsberechnung	3,4	-	x	-	x
Datenübertragung zur PDP 11/03	5,0	-	-	x	x
Erforderliches Intervall		0,9	4,3	5,9	9,3
Datenerfassung		0,96			
Datenerfassung, Extinktionsberechnung			4,4		
Datenerfassung, Datenübertragung zur PDP 11/03				6,0	
Datenerfassung, Extinktionsberechnung, Datenübertragung zur PDP 11/03					9,4

Tabelle 3.2

Zeitbedarf der Programme ERFAS und INTER

3.4.2 Software zur Darstellung von Spektren auf einem XY-Schreiber

Das Graphikprogramm GRAPH erfüllt folgende Aufgaben :

1. Darstellung von Spektren auf einem Analog-XY-Schreiber
2. Wahl der Größe der Zeichnung in X- und Y-Richtung
3. Zeichnen des Koordinatensystems
4. Wahl des Ordinatenmaßstabs
5. Wahl des Speichermediums

Das Flußdiagramm des Programms GRAPH ist in Abb 3.12 angegeben.

Um die Spektrendarstellung möglichst flexibel zu gestalten, sind einige Zeichenparameter anzugeben. Eine Liste der Zeichenparameter und ihre Bedeutung ist in Tabelle 3.4 angegeben.

Jedes Spektrum besteht aus den Meßwerten oder davon abgeleiteten Größen von 256 Photodioden. Die Daten eines Datensatzes werden als Y-Koordinaten der äquidistant verteilten Datenpunkte interpretiert. Um ein besseres Zeichenbild zu erhalten, wird zwischen den Datenpunkten linear interpoliert. Die Koordinaten der so erhaltenen Punkte werden über zwei D/A-Wandler auf den XY-Schreiber gegeben. Zwischen der Ausgabe der Koordinaten zweier

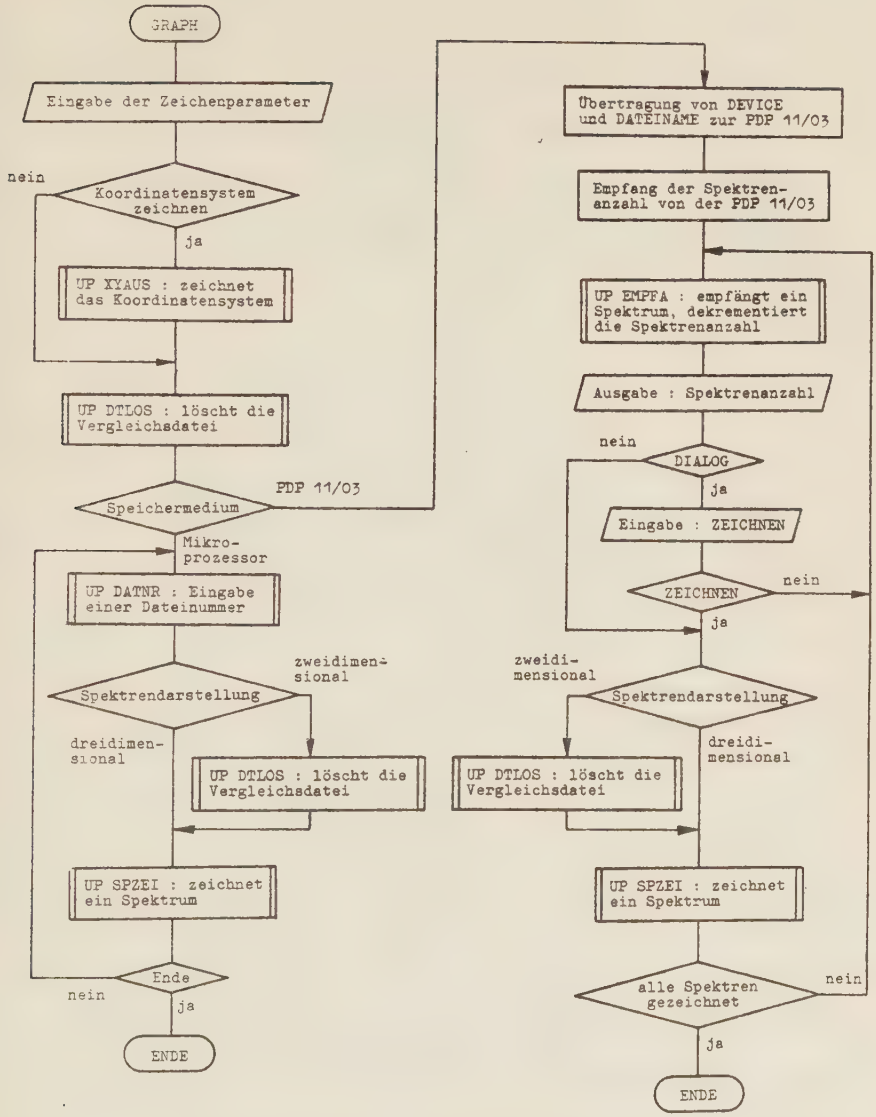


Abb. 3.12 Flußdiagramm des Programms GRAPH

Eingabe	Bedeutung
3-DIMENSIONAL	Spektrendarstellung = 0 zweidimensional ≠ 0 dreidimensional
X-FAKTOR	Größe der Zeichnung in X-Richtung
Y-FAKTOR	Größe der Zeichnung in Y-Richtung
KOORDINATEN-SYSTEM	Koordinatensystem zeichnen = 0 nein ≠ 0 ja
8080-DATEI	Speichermedium = 0 Diskette der PDP 11/03 ≠ 0 Mikroprozessor
DEVICE	Name des angesprochenen Diskettenlaufwerks (DX0, DX1)
NAME	Name der Datei auf dem Diskettenlaufwerk (9 Zeichen lang)
DIALOG	Abfrage bei jedem Spektrum einer PDP 11/03-Datei, ob es gezeichnet werden soll = 0 nein ≠ 0 ja
NORM.ALS T/E	= 0 frei wählbaren Normierungsfaktor einlesen ≠ 0 Normierungsfaktor : 1 Skalenteil=0,2 Extinktionseinh.
X-OFFSET	Verschiebung jedes Spektrums zum Koordinatensystem in X-Richtung
Y-OFFSET	Verschiebung jedes Spektrums zum Koordinatensystem in Y-Richtung
DATEINUMMER	Dateinummer des nächsten zu zeichnenden Spektrums (nur bei Spektrenspeicherung im Mikroprozessor)

Tabelle 3.4 Spezifikationen des Programms GRAPH

aufeinanderfolgender Punkte wird jeweils eine kurze Pause gemacht, da der Schreiber zu träge ist, um mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Mikroprozessor zu arbeiten.
In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie die oben genannten Anforderungen erfüllt werden.

Größe der Zeichnung

Die X- und Y-Koordinaten aller Punkte werden vor der Ausgabe durch den Mikroprozessor mit frei wählbaren Maßstabsfaktoren für die X- und Y-Richtung multipliziert. Dadurch kann, ausgehend vom maximalen Zeichenformat, eine beliebig verkleinerte Zeichnung erstellt werden. Durch unterschiedliche Wahl der Maßstabsfaktoren kann das Verhältnis der Abszissen- zur Ordinatenlänge variiert werden.

Koordinatensystem

Die Ordinate erhält immer eine 8-teilige Skalierung. Die Dimensionierung der Ordinate hängt von der Wahl des Normierungsfaktors ab. Der Abszissenwert eines Punktes entspricht der Diodennummer. Die Abszisse wird immer in Einheiten zu 25 Photodioden geteilt.

Ordinatenmaßstab

Durch Multiplikation des Ordinatenwertes jedes Punktes mit einem frei wählbaren Normierungsfaktor kann die Ordinate beliebig normiert werden.
Häufig müssen Spektren in Extinktionseinheiten gezeichnet werden. Bei der dazu vorgesehenen automatischen Normierung wird der Normierungsfaktor so festgelegt, daß ein Skalenteil der Ordinate 0,2 Extinktionseinheiten entspricht. Um auch kleine negative Extinktionswerte darstellen zu können, wird der Nullpunkt um 0,2 Extinktionseinheiten verschoben. Die Extinktionsskala geht damit von -0,2 bis 1,4 Extinktionseinheiten.

Speichermedium

Sollen auf einer Diskette der PDP 11/03 gespeicherte Spektren gezeichnet werden, so wird immer nur ein Spektrum in den Mikroprozessor eingelesen und dann gezeichnet. Anschließend wird erst das nächste Spektrum von der PDP 11/03 eingelesen. Im Dialogbetrieb (siehe Tabelle 3.4) wird vor der graphischen Darstellung jedes Spektrums gefragt, ob es gezeichnet werden soll. Dadurch ist es möglich, nur ausgewählte Spektren aus einer PDP 11/03-Datei zu zeichnen. Wird nicht im

Dialog gearbeitet, werden alle Spektren der PDP 11/03-Datei nacheinander gezeichnet. Die graphische Spektrendarstellung ist beendet, wenn alle Spektren der PDP 11/03-Datei abgearbeitet worden sind.
Durch die Wahl des externen Speichermediums ist es möglich, mehr als die maximal im Mikroprozessor speicherbaren Spektren (24) nacheinander zu zeichnen.
Das Einlesen der in der PDP 11/03 gespeicherten Spektren geschieht im wesentlichen durch das in Abschnitt 3.4.3 beschriebene Programm R8080.
Im Mikroprozessor gespeicherte Spektren können in beliebiger Reihenfolge gezeichnet werden, da vor der graphischen Darstellung jedes Spektrums dessen Dateinummer abgefragt wird.

Spektrendarstellung

Neben der üblichen zweidimensionalen ist auch eine dreidimensionale Spektrendarstellung möglich, bei der die Spektren schräg hintereinander versetzt gezeichnet werden. Beiden Spektrendarstellungen liegt das gleiche Programm zugrunde :
Bevor das erste Spektrum gezeichnet wird, wird eine Vergleichsdatei, die ebensoviele Ordinatenwerte aufnehmen kann, wie das Spektrum Abszissenwerte aufweist,

mit Null belegt. Beim Zeichnen wird jeder Punkt des Spektrums mit dem entsprechenden Wert der Vergleichsdatei verglichen. Der größere von beiden wird in die Vergleichsdatei geschrieben und auf dem XY-Schreiber ausgegeben. Stammt der größere Wert aus dem zu zeichnenden Spektrum, so wird dabei die Zeichenfeder gesenkt, andernfalls wird sie gehoben. Dadurch wird erreicht, daß sich die Kurvenzüge hintereinanderliegender Spektren nicht überschneiden.

Nachdem ein Spektrum gezeichnet worden ist, werden die Daten der Vergleichsdatei um die bei der Eingabe der Zeichenparameter angegebene Anzahl von Datenplätzen (X-OFFSET) nach vorne verschoben und die frei werdenden Plätze mit Null belegt.

Bei der zweidimensionalen wird im Gegensatz zu der dreidimensionalen Spektrendarstellung vor der Ausgabe des nächsten Spektrums die Vergleichsdatei wieder gelöscht.

Um das nächste Spektrum versetzt zum vorherigen zu zeichnen, werden vor der Ausgabe der Koordinaten jedes Punktes die Werte der entsprechenden Verschiebeparameter (X-OFFSET, Y-OFFSET) addiert. Das nächste Spektrum wird wie oben beschrieben gezeichnet.

3.4.3 Software zum Datentransfer zwischen Mikroprozessor und PDP 11/03

Müssen viele Spektren schnell hintereinander aufgenommen werden, z.B. bei der Beobachtung zeitlich veränderlicher Systeme, so ist eine sofortige Auswertung der Spektren aus Zeitmangel nicht möglich. Die Spektren müssen gespeichert und später ausgewertet werden. Dazu ist auf Grund der geringen Speicherkapazität des Mikroprozessors (maximal 24 Spektren*) ein externer Datenträger erforderlich. Als externes Speichermedium dienen die Disketten eines PDP 11/03 Minicomputers mit einer Speicherkapazität von maximal 480 Spektren pro Diskette. Der Datentransfer zwischen Mikroprozessor und PDP 11/03 erfolgt über eine serielle Schnittstelle mit einer Übertragungsrate von 4800 baud. Die Übertragung eines Spektrums und Speicherung auf einer Diskette dauert etwa 5 s.

Die Spektren können entweder direkt nach der Registrierung oder zu einem beliebigen Zeitpunkt zur PDP 11/03 übertragen werden. Durch das Programm T8080 werden

*) Derzeitige RAM-Kapazität 21 k, erweiterbar auf 40 k (24 k des maximal adressierbaren Speicherbereiches von 64 k sind bereits mit PROM belegt).

bereits im Mikroprozessor gespeicherte Daten übertragen. Die "on-line" Datenübertragung innerhalb des Meßwerterfassungsprogramms (siehe Abschnitt 3.4.1) erfolgt im wesentlichen ebenfalls durch das Sendeprogramm T8080. In umgekehrter Richtung werden die Daten durch das Programm R8080 übertragen.

Die Programme T8080 und R8080 erfüllen folgende Aufgaben :

1. Übertragung von Daten (Spektren)
2. Übertragung von Mikroprozessorprogrammen

Die beim Programm T8080 einzugebenden Spezifikationen und deren Bedeutung sind in Tabelle 3.5 angegeben. Für das Programm R8080 gelten die gleichen Eingaben. Bei deren Bedeutung ist nur der Begriff "Senden" durch "Empfangen" zu ersetzen.

Die Flußdiagramme der beiden Programme sind in den Abbildungen 3.13 und 3.14 angegeben.

Bei der Übertragung von Spektren vom Mikroprozessor zur PDP 11/03 werden die im Mikroprozessor als Gleitkommazahlen (24 Bit) vorliegenden Daten in Integerzahlen (16 Bit) gewandelt. Bei der Datenübertragung in umgekehrter Richtung werden die vom Mikroprozessor empfangenen Integerzahlen vor der Speicherung wieder in Gleitkommazahlen gewandelt. Durch dieses Verfahren wird der Speicherbedarf auf der Diskette um 1/3 reduziert.

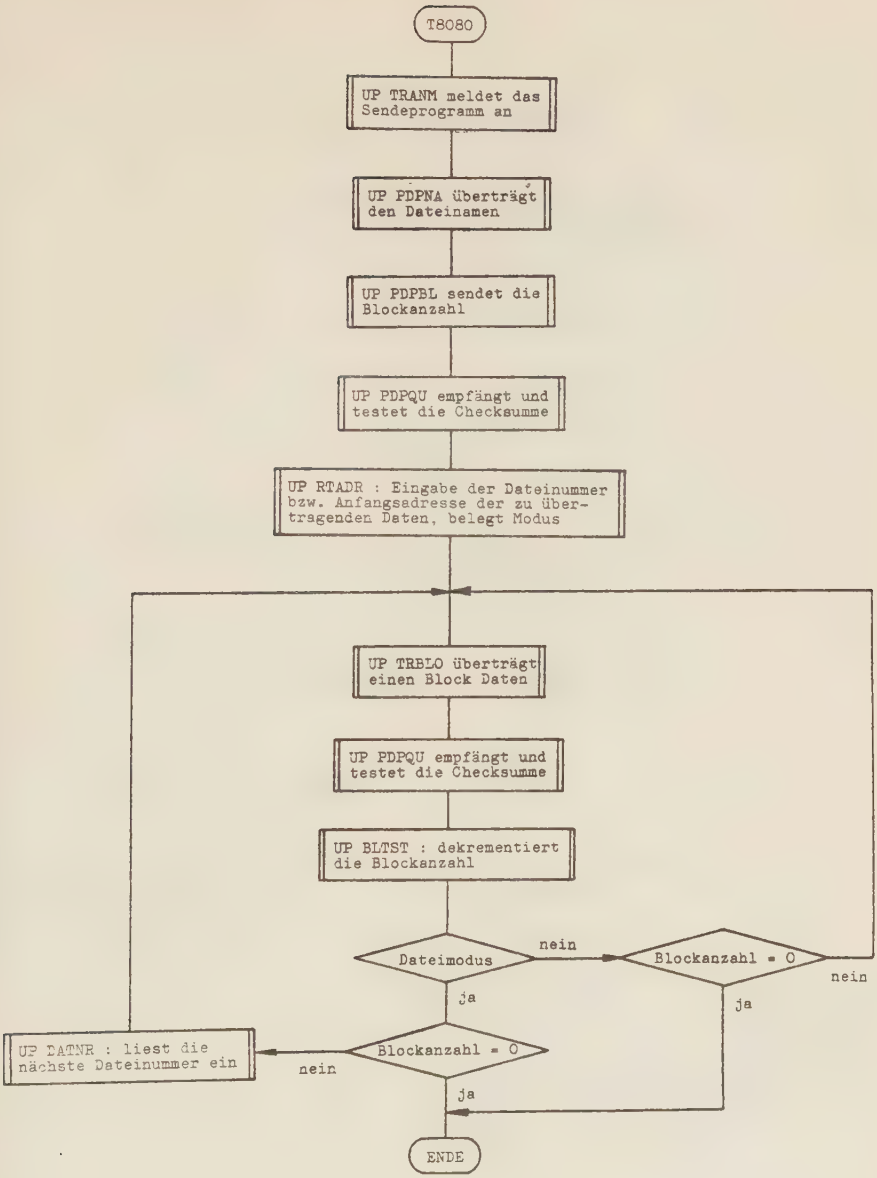

T8080
UP TRANM meldet das Sendeprogramm an
UP PDPNA überträgt den Dateinamen
UP PDPBL sendet die Blockanzahl
UP PDPQU empfängt und testet die Checksumme
UP RTADR : Eingabe der Dateinummer bzw. Anfangsadresse der zu übertragenden Daten, belegt Modus
UP TRBLO überträgt einen Block Daten
UP PDPQU empfängt und testet die Checksumme
UP BLTST : dekrementiert die Blockanzahl
Dateimodus
nein
Blockanzahl = 0
nein
ja
ja
UP DATNR : liest die nächste Dateinummer ein
Blockanzahl = 0
nein
ja
ENDE

Abb. 3.13 Flußdiagramm des Sendeprogramms T8080

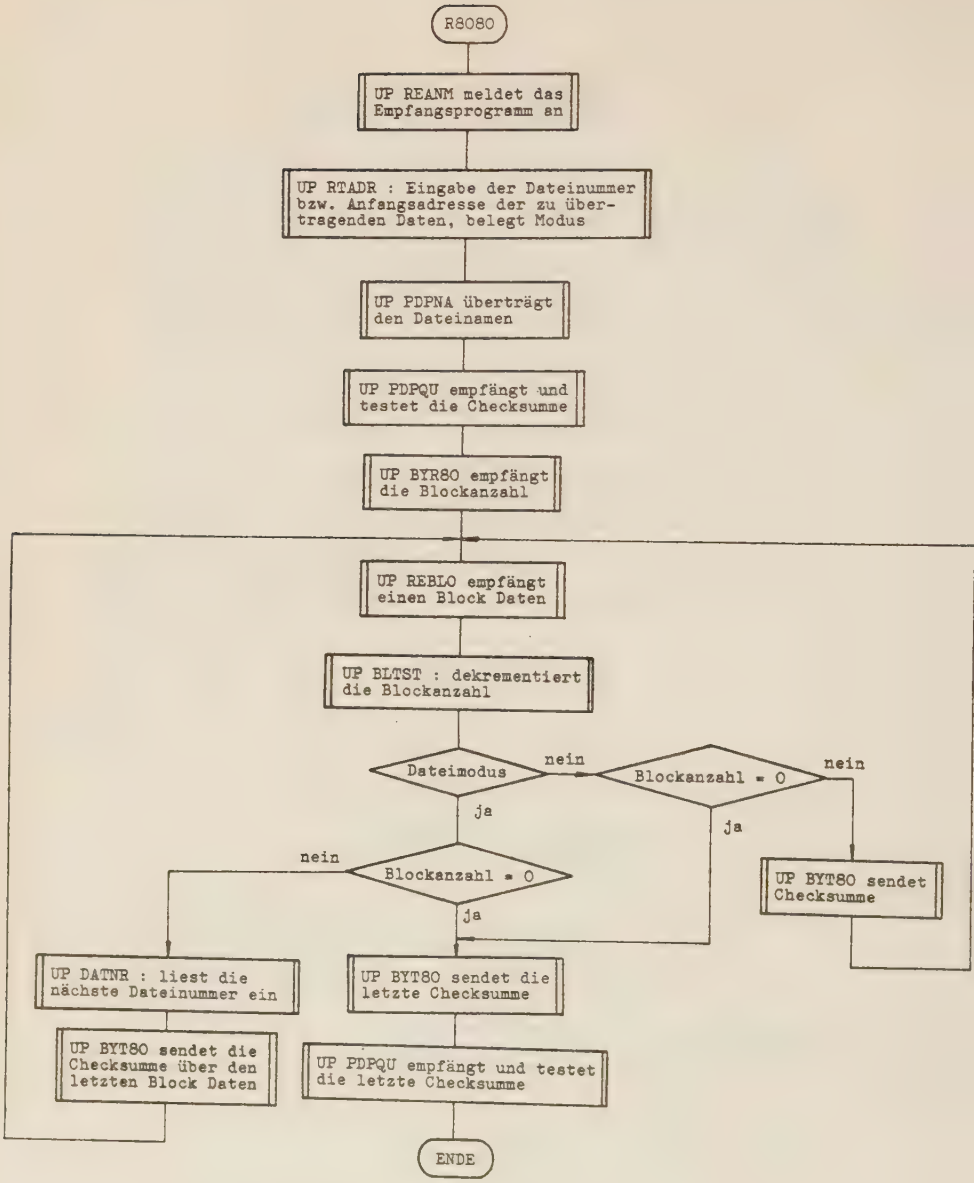

R8080
UP REANM meldet das Empfangsprogramm an
UP RTADR : Eingabe der Dateinummer bzw. Anfangsadresse der zu übertragenden Daten, belegt Modus
UP PDPNA überträgt den Dateinamen
UP PDPQU empfängt und testet die Checksumme
UP BYR8O empfängt die Blockanzahl
UP REBLO empfängt einen Block Daten
UP BLTST : dekrementiert die Blockanzahl
Dateimodus
nein
Blockanzahl = 0
nein
ja
ja
nein
Blockanzahl = 0
ja
UP BYT8O sendet Checksumme
UP DATNR : liest die nächste Dateinummer ein
UP BYT8O sendet die letzte Checksumme
UP BYT8O sendet die Checksumme über den letzten Block Daten
UP PDPQU empfängt und testet die letzte Checksumme
ENDE

Abb. 3.14 Flußdiagramm des Empfangsprogramms R8080

Eingabe	Bedeutung
DEVICE	Name des angesprochenen Diskettenlaufwerks (DX0, DX1)
NAME	Name der Datei auf dem Diskettenlaufwerk (9 Zeichen lang)
BLOCKANZAHL	Anzahl der zu übertragenden Blöcke=Spektren (1...255)
ADRESSE	= 0 Dateinummer einlesen (Dateimodus : Zahlenumwandlung) ≠ 0 Anfangsadresse der zu sendenden Daten im Mikroprozessor (Adreßmodus : keine Zahlenumwandlung)
DATEINUMMER	Dateinummer der zu sendenden Daten im Mikroprozessor (nur bei Adresse = 0 erforderlich)

Tabelle 3.5 Spezifikationen des Programms T8080

Bei der Übertragung von Maschinencodes von Mikroprozessorprogrammen entfällt die Datenumwandlung. Die Datenübertragung in beiden Richtungen erfolgt blockweise, d.h. jeweils 512 Byte hintereinander. Der Empfang jedes Datenblockes wird durch die Übertragung einer Checksumme quittiert. Der die Daten sendende Rechner vergleicht die empfangene Checksumme mit der intern gebildeten. Bei einer Abweichung ist ein Übertragungsfehler aufgetreten. Auf dem Terminal des die Daten

sendenden Rechners wird eine Fehlermeldung ausgedruckt, und die Programme beider Rechner müssen neu gestartet werden.
Tritt kein Übertragungsfehler auf, so wird die Datenübertragung blockweise fortgesetzt, bis die Anzahl der zu übertragenden Blöcke abgearbeitet ist.

3.4.4 Software zur quantitativen Auswertung von Mehrkomponentenanalysen

Grundlage der quantitativen Analyse ist das Lambert-Beersche Absorptionsgesetz.

$$E = \lg \frac{\Phi_0}{\Phi} = \epsilon \cdot c \cdot d \qquad (3.3)$$

Φ_0 = Referenzstrahlungsfluß [Watt]
Φ = Strahlungsfluß nach Durchgang durch das absorbierende Medium [Watt]
ϵ = Extinktionskoeffizient $[l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$
d = Schichttiefe des absorbierenden Mediums [cm]
c = Konzentration der absorbierenden Substanz $[mol \cdot l^{-1}]$

Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist an mehrere Bedingungen gebunden :

1. Es dürfen keine Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen untereinander und zwischen den gelösten Teilchen und dem Lösungsmittel auftreten. Diese Bedingung ist in verdünnten Lösungen meist erfüllt.
2. Die Lösung darf bei der Messung im untersuchten Spektralbereich nicht fluoreszieren.
3. Die zur Extinktionsmessung verwendete Strahlung muß hinreichend monochromatisch sein. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die spektrale Spaltbreite klein gegenüber der Bandenhalbwertsbreite ist.
4. Im verwendeten Monochromator darf keine nennenswerte Fehlstrahlung entstehen.

Bei den untersuchten Systemen treten keine Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den gelösten Substanzen untereinander und dem Lösungsmittel auf.
Die Forderung nach verdünnten Lösungen konnte sowohl bei der Analyse statischer als auch dynamischer Systeme (Flüssigkeitschromatographie) durch entsprechende Verdünnung bzw. Einspritzung geringer Substanzmengen erfüllt werden.

Die untersuchten Substanzen fluoreszieren in den betrachteten Spektralbereichen nicht oder nur so schwach, daß dadurch keine Abweichungen von dem Lambert-Beerschen Gesetz beobachtet wurden.
Bei der verwendeten Versuchsanordnung (siehe Abschnitt 3.1.1) beträgt die spektrale Spaltbreite 0,94 nm. Die Bandenhalbwertsbreite aller untersuchten Substanzen ist größer als 10 nm. Damit ist die Forderung nach Monochromasie der verwendeten Strahlung hinreichend erfüllt.

Durch die Verwendung von Filtern wurde erreicht, daß bei den meisten Messungen der Fehlstrahlungsanteil kleiner als 0,5% war. Die durch Fehlstrahlung entstehenden Fehler werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Gleichung 3.3 ist gültig, wenn bei der Wellenlänge nur ein Probenbestandteil absorbiert. Absorbieren mehrere Komponenten, so setzt sich die Gesamtextinktion additiv aus den Einzelextinktionen zusammen.

$$E = \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_i \cdot c_i \cdot d \qquad (3.4)$$

n = Komponentenanzahl

Damit die Konzentrationen c_i berechnet werden können, müssen bei der Mehrkomponentenanalyse an der gleichen Probe mindestens ebensoviele unabhängige Messungen

durchgeführt werden, wie Substanzen anwesend sind. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wird diese Bedingung durch Messen der Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen erfüllt.

Es ergibt sich nach Einführung der Flächenkonzentration

$$x_i = c_i \cdot d \tag{3.5}$$

ein lineares Gleichungssystem

$$\underline{E} = \underline{\underline{\epsilon}} \cdot \underline{X} \tag{3.6}$$

mit

$\underline{E}$ = Vektor der Extinktionen E_k (k=1...m)

$\underline{X}$ = Vektor der Flächenkonzentrationen x_i (i=1...n)

$\underline{\underline{\epsilon}}$ = Matrix der Extinktionskoeffizienten ϵ_{ki}
(k=1...m, i=1...n)

Zur Steigerung der Genauigkeit ist von Lübbers und Niesel[35], Neuer[40], Junker[28] und Zinn[55] eine Überbestimmung (m>n) des Gleichungssystems vorgeschlagen worden. Dadurch erfolgt bei der Analyse ein Fehlerausgleich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme.

Zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Probenbestandteile sind einige Matrizenoperationen erforderlich (Berechnung der Linksinversen).

$$\underline{X} = \underline{\underline{(\epsilon^T \cdot \epsilon)^{-1}}} \cdot \underline{\underline{\epsilon^T}} \cdot \underline{E} = \underline{\underline{L}} \cdot \underline{E} \qquad (3.7)$$

Die quantitative Auswertung von Spektren geschieht nach Gleichung 3.7 durch das Programm ANND24. Dieses Programm erfüllt folgende Aufgaben :

1. Konzentrationsberechnung von 1 bis 4 Komponenten
2. Berechnung eines Gütekriteriums
3. Berechnung der Konzentrationssummen aller Komponenten bei der Auswertung mehrerer Spektren
4. Auswertung ausgewählter Spektrenbereiche

Um die Auswertung möglichst flexibel zu halten, sind einige Parameter anzugeben (siehe Tabelle 3.6). Die Angabe von Auswertungsbereichen liefert die Möglichkeit, nur bestimmte Meßstellenbereiche (Wellenlängenbereiche) bei der Auswertung zu berücksichtigen. Dadurch können Wellenlängenbereiche der Spektren, die nur wenig zur Information, wohl aber zum Rauschen beitragen, von der Auswertung ausgeschlossen werden. Statt der Angabe von Auswertungsbereichen kann die Anzahl der auszuwertenden Meßstellen explizit eingegeben werden. Diese Meßstellen werden vom Programm gleichmäßig über das ganze Spektrum verteilt. Die Qualität der Auswertung in Abhängigkeit von der Anzahl der äquidistant verteilten Meßstellen kann auf diese Weise untersucht werden.

Eingabe	Bedeutung
KOMPONENTENANZAHL	Anzahl der Komponenten
ANALYSENDATEI	Name der Datei, die die auszuwertenden Spektren enthält
EICHSPEKTRUM	Name der Datei, die die Extinktionskoeffizienten einer Komponente enthält (n-fache Abfrage)
SPEKTRENANZAHL	Anzahl der auszuwertenden Spektren
AUSW. VON BIS	x,y = Diodennummern eines auszuwertenden Spektrenbereiches (1...256 Bereiche, Eingabe mit 0 abschließen) 0 = keine Auswertung nach Spektrenbereichen, "ANZAHL DER AUSZUWERTENDEN DIODEN" eingeben
ANZAHL DER AUSZUWERTENDEN DIODEN	Anzahl der auszuwertenden äquidistant verteilten Dioden (nur für "AUSW. VON BIS" = 0)

Tabelle 3.6 Spezifikationen des Programms ANND24

Das Programm ist in FORTRAN geschrieben. In Abb. 3.15 ist das Flußdiagramm des Auswerteprogramms ANND24 angegeben.

Im folgenden wird der Programmablauf beschrieben :

· Nach der Eingabe der Auswerteparameter werden alle Extinktionskoeffizienten von der Diskette eingelesen

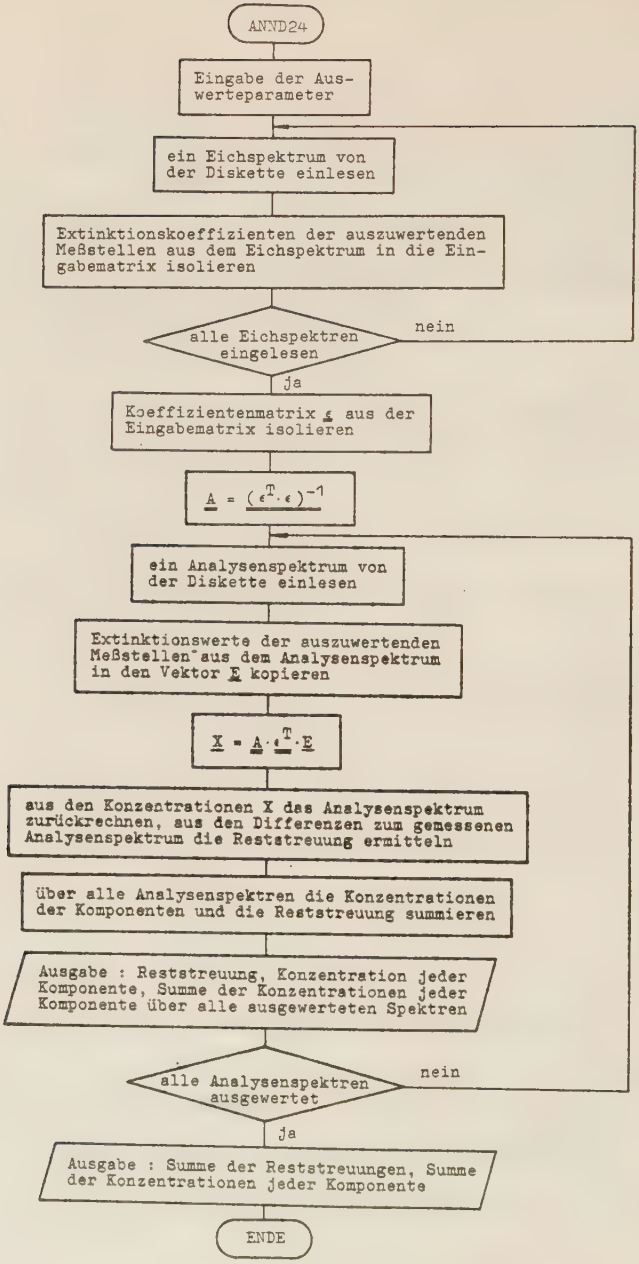

ANND24
Eingabe der Auswerteparameter
ein Eichspektrum von der Diskette einlesen
Extinktionskoeffizienten der auszuwertenden Meßstellen aus dem Eichspektrum in die Eingabematrix isolieren
alle Eichspektren eingelesen
nein
ja
Koeffizientenmatrix ε aus der Eingabematrix isolieren
A = (ε^T · ε)^-1
ein Analysenspektrum von der Diskette einlesen
Extinktionswerte der auszuwertenden Meßstellen aus dem Analysenspektrum in den Vektor E kopieren
X = A · ε^T · E
aus den Konzentrationen X das Analysenspektrum zurückrechnen, aus den Differenzen zum gemessenen Analysenspektrum die Reststreuung ermitteln
über alle Analysenspektren die Konzentrationen der Komponenten und die Reststreuung summieren
Ausgabe : Reststreuung, Konzentration jeder Komponente, Summe der Konzentrationen jeder Komponente über alle ausgewerteten Spektren
alle Analysenspektren ausgewertet
nein
ja
Ausgabe : Summe der Reststreuungen, Summe der Konzentrationen jeder Komponente
ENDE

Abb. 3.15 Flußdiagramm des Programms ANND24

und die Daten der auszuwertenden Meßstellenin die Koeffizientenmatrix kopiert. Die Koeffizientenmatrix wird mit ihrer Transponierten links multipliziert und das Produkt unter Bildung der Matrix $\underline{\underline{A}}$ invertiert. Anschließend wird ein Analysenspektrum von der Diskette eingelesen. Die Extinktionswerte der auszuwertenden Meßstellen werden in den Vektor $\underline{E}$ kopiert. Die Konzentrationsberechnung erfolgt durch Linksmultiplikation des Vektors $\underline{E}$ mit der transponierten Koeffizientenmatrix $\underline{\underline{\epsilon}}^T$ und anschließender Linksmultiplikation des Produktes mit der Matrix $\underline{\underline{A}}$ *).

Aus den berechneten Konzentrationen c_i ($c_i=x_i$ bei d=1 cm) der einzelnen Komponenten und den dazugehörenden Extinktionskoeffizienten werden die Extinktionen bei allen 256 Meßstellen berechnet (zurückgerechnetes Spektrum). Als Gütekriterium der Analyse wird aus den Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Daten des Analysenspektrums die Reststreuung ermittelt. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß bei der Berechnung der Reststreuung immer alle 256 Meßstellen berücksichtigt werden.

*) Durch einmalige Bildung der Linksinversen $\underline{\underline{L}} = (\underline{\underline{\epsilon}}^T\underline{\underline{\epsilon}})^{-1}\underline{\underline{\epsilon}}^T$ kann die zur Konzentrationsberechnung nach $\underline{X} = \underline{\underline{L}}\cdot\underline{E}$ benötigte Rechenzeit verringert werden.

Für die Matrizeninvertierung eines Dreikomponentensystems sind 3 s und für die Konzentrationsberechnung aus einem Spektrum weitere 1,1 s Rechenzeit erforderlich. Diese Werte erhöhen sich bei einem Vierkomponentensystem auf 5 bzw. 1,3 s.

Auswertung chromatographischer Untersuchungen

Bei chromatographischen Untersuchungen können die Mengen der eingespritzten Substanzen berechnet werden.

$$m_i = \int_{V_a}^{V_e} c_i \cdot dV \qquad (3.8)$$

m_i = Menge der Komponente i [mol]
V = Volumen des Eluenten [l]
c_i = aktuelle Konzentration der Komponente i $[mol \cdot l^{-1}]$

Wählt man bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit $\dot{V}$ als Integrationsgrenzen die Zeit, so folgt

$$m_i = \int_{t_a}^{t_e} \frac{dV}{dt} \cdot c_i \cdot dt = \dot{V} \int_{t_a}^{t_e} c_i \cdot dt \qquad (3.9)$$

Zur numerischen Auswertung wird Gleichung 3.9 umgewandelt.

$$m_i = \dot{V} \cdot \Delta t \cdot \sum_{i=1}^{j} c_i \qquad (j=1,2...w;\ w=\frac{t_e - t_a}{t}) \qquad (3.10)$$

Δt = Zeitintervall zwischen der Aufnahme zweier Spektren [min]

$\sum c_i$ = Summe der Konzentrationen einer Komponente über alle Spektren $[mol \cdot l^{-1}]$

In dem Programm ANND24 wird für jede Komponente die Summe der Konzentrationen über alle Spektren berechnet. Aus diesen Werten können nach Gleichung 3.10 die Mengen der eingespritzten Komponenten berechnet werden.

4 Datenerfassung und -verarbeitung

4.1 Einfluß der Untergrundsubtraktion

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, sind alle Photodioden im unbeleuchteten Zustand gesperrt. Auf Grund unvermeidbarer Leckwiderstände fließen trotzdem geringe Ströme gegen die Sperrichtung und verringern die Ladung der Speicherkondensatoren. Die Dummydioden weisen einen ähnlichen Leckstrom wie die aktiven Photodioden auf. Durch Subtraktion der Dummydiodensignale von den Signalen der aktiven Photodioden bei der Meßwerterfassung (siehe Abschnitt 3.1.3) wird der gemessene Dunkelstrom aber nicht vollständig kompensiert. In Abb. 4.1 ist die Abhängigkeit der nach der Subtraktion des Dummydiodensignals verbleibenden Dunkelstromdifferenz (im folgenden als "Dunkelstrom" bezeichnet) der Diode 39 von der Integrationszeit dargestellt. Mit steigender Integrationszeit nimmt der Dunkelstrom zu und strebt einem Grenzwert zu, der der vollständigen Entladung des Speicherkondensators entspricht. Der Dunkelstrom tritt auf, da die Zeitkonstanten der Entladungen der Kondensatoren der aktiven und der Dummydiode unterschiedlich sind. Da es sich bei dem Dunkelstrom um

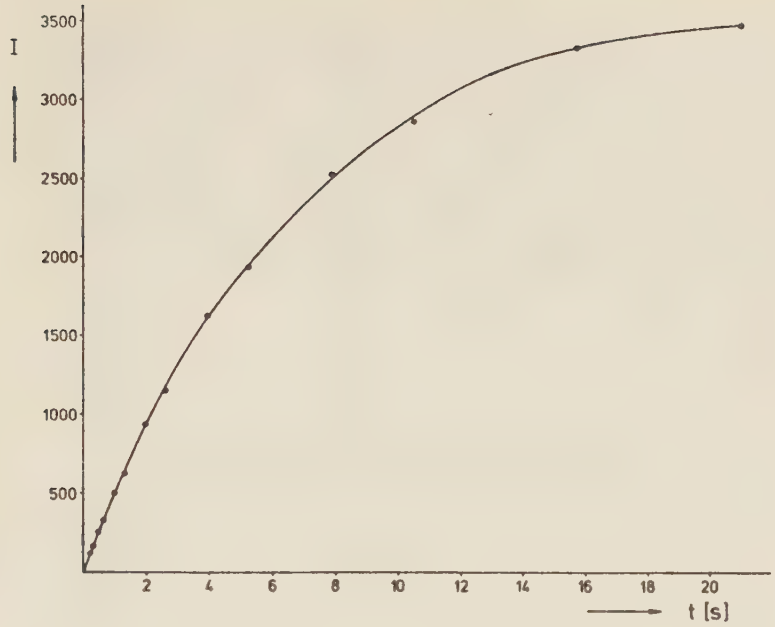


Abb. 4.1 Abhängigkeit des Dunkelstroms der Diode 39 von der Integrationszeit (Differenz zwischen aktiver und Dummydiode)

die Differenz der Entladungen zweier Kondensatoren mit etwa gleicher Kapazität handelt, muß bei hinreichend großer Entladezeit diese Differenz wieder abnehmen. Eine Abnahme des Dunkelstroms bei zunehmender Integrationszeit kann nicht beobachtet werden, da die maximal einstellbare Integrationszeit von 20 s dafür zu kurz ist.

In Abb. 4.2a ist der Dunkelstrom als Funktion der Diodennummer dargestellt. Der Dunkelstrom der einzelnen Photodioden ist unterschiedlich groß. Durch die Subtraktion einer konstanten Spannung läßt er sich nur für eine oder wenige Dioden (z.B. Nr. 45) exakt auf Null abgleichen (siehe Abb. 4.2b). Aus diesem Grunde wurde auf einen elektronischen Nullabgleich verzichtet. Da der A/D-Wandler so geschaltet ist, daß er nur positive Spannungen verarbeiten kann, wurde das Potentiometer P_3 der Meßwerterfassung so eingestellt, daß alle Photodioden einen positiven Dunkelstrom aufweisen. Zum vollständigen Abgleich wird vor der Aufnahme des Rohspektrums einer Substanz jeweils das Dunkelstromspektrum registriert und dann vom Rohspektrum subtrahiert. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß ein exakter Nullabgleich der Meßelektronik nicht erforderlich ist und außerdem eine langsame Drift des Nullpunktes kompensiert wird.
Als Beispiel für die Wirkungsweise der Dunkelstromsubtraktion sind in Abb. 4.2a bis 4.2d der Dunkelstrom, der Dunkelstrom nach Subtraktion einer konstanten Spannung und das Spektrum der Quecksilberniederdruckdampflampe vor und nach der Dunkelstromsubtraktion gegen die Diodennummer aufgetragen.
Die Quecksilberniederdruckdampflampe emittiert ein reines Linienspektrum. Durch die Dunkelstromsubtraktion wird erreicht, daß im Spektrum zwischen den Quecksilberlinien der Tatsächliche Wert des Strahlungsflusses $\Phi=0$ angezeigt wird.

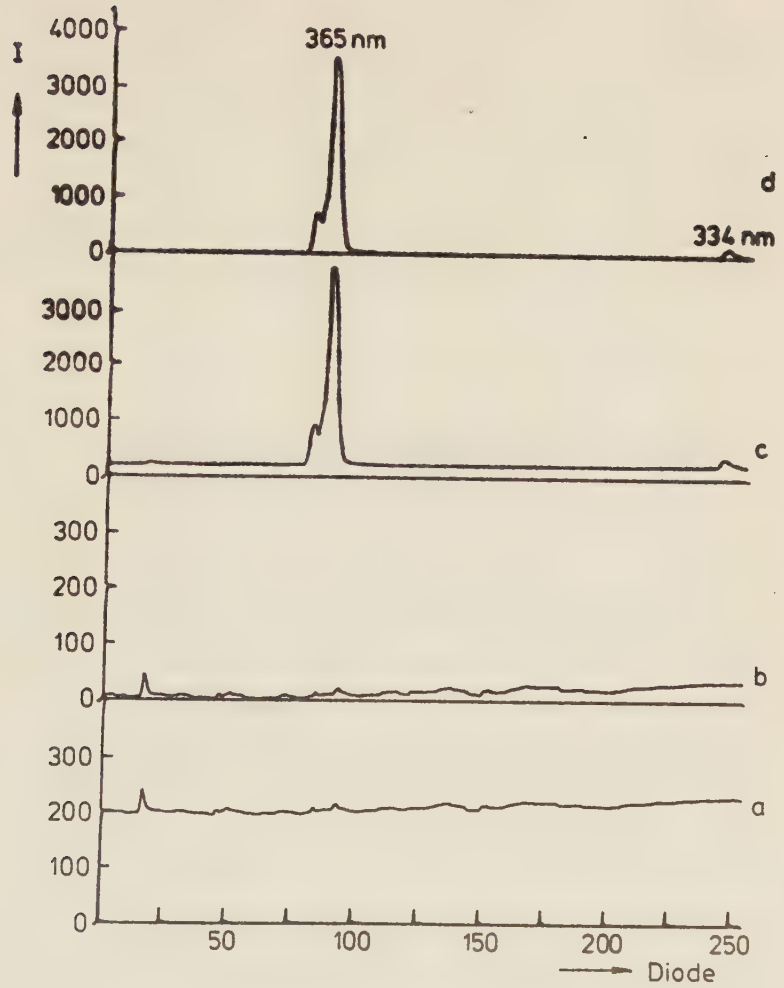


Abb. 4.2

a) Dunkelstrom

b) Dunkelstrom nach Subtraktion einer konst. Spannung

c) Hg-Spektrum vor der Dunkelstromsubtraktion

d) Hg-Spektrum nach der Dunkelstromsubtraktion

In Bereichen, in denen die Photodioden keiner Bestrahlung ausgesetzt sind, führt die oben beschriebene Dunkelstromsubtraktion zu einer vollständigen Dunkelstromkompensation. Daß bei bestrahlten Photodioden die Subtraktion des separat bestimmten Dunkelstroms nicht zu einer vollständigen Eliminierung des Dunkelstromeffektes führt, wird in den folgenden Kapiteln gezeigt.

4.2 Einfluß der Integrationszeit auf die Signalgröße

Außer über den Leckwiderstand wird der Speicherkondensator einer bestrahlten Photodiode durch die Strahlungseinwirkung über die Photodiode selbst entladen. Diese Entladung ist proportional der Beleuchtungsstärke (siehe Gleichung 4.6). Bei konstanter Beleuchtungsstärke und zunehmender Integrationszeit nimmt daher das Signal zu.
In Abb. 4.3 ist das bei zwei verschiedenen Integrationszeiten aufgenommene Emissionsspektrum einer Ni-Hohlkathodenlampe (nach der Dunkelstromsubtraktion) angegeben. Mit zunehmender Integrationszeit werden die Videosignale größer. Bei der längeren Integrationszeit erreicht die Intensität der Linie bei 585 nm bereits

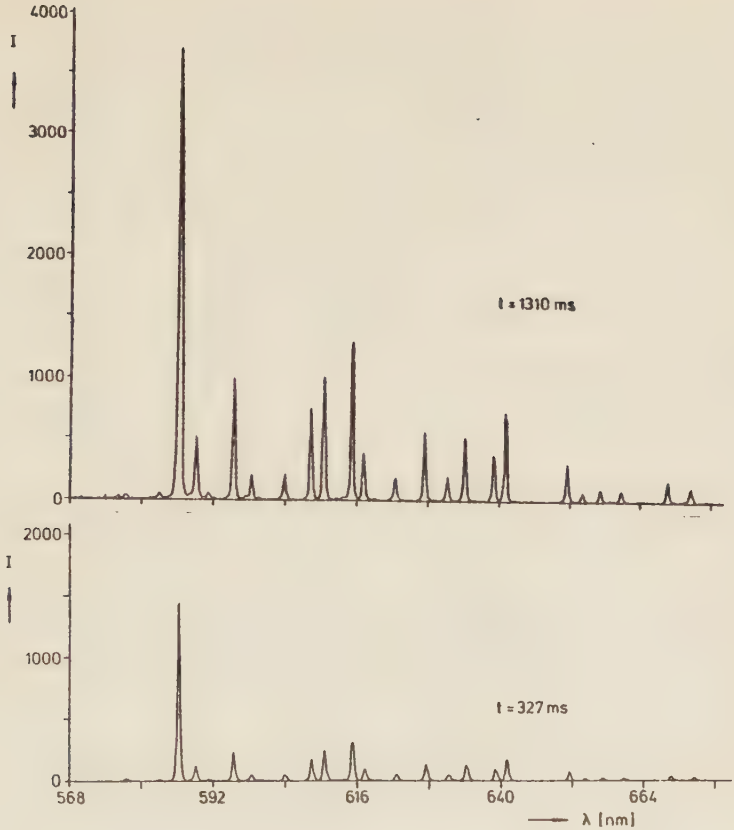


Abb. 4.3 Spektrum einer Ni-Hohlkathodenlampe bei zwei verschiedenen Integrationszeiten

die Sättigung des Photodiodenarrays (vollständige Entladung der Speicherkondensatoren der entsprechenden Photodioden). Die durch diese intensive Emissionslinie um bis zu ca. 60% übersteuerten Photodioden beeinflussen nicht merklich benachbarte Photodioden. Um mit Sicherheit festzustellen, ob ein "Übersprechen" auftritt, muß z.B. eine Emissionslinie eingestrahlt werden, die nur eine Diode belegt. Bei dem vorhandenen Auflösungsvermögen des Polychromators ist dies nicht möglich.
Um die Abhängigkeit der Intensität von der Integrationszeit quantitativ zu untersuchen, wurde das Lampenspektrum einer Glühlampe im Bereich von 350 bis 470 nm (spektrale Spaltbreite 0,4 nm) bei verschiedenen Integrationszeiten aufgenommen. In Abb. 4.4 ist das Videosignal einer Photodiode (nach der Dunkelstromsubtraktion) bei der Wellenlänge 365 nm gegen die Integrationszeit aufgetragen. Bei dem bei dieser Wellenlänge vorliegenden Strahlungsfluß steigt die Kurve nur bis zu einer Integrationszeit von etwa 200 ms linear an. Bei größeren Integrationszeiten flacht die Kurve zunehmend ab und erreicht bei etwa 3,4 s die Sättigung des Detektors. Bei noch größeren Integrationszeiten nimmt das Nutzsignal wieder ab, da der separat bestimmte Dunkelstrom weiter zunimmt, das Videosignal der bestrahlten Photodiode aber bereits die Sättigung (maximales Videosignal) erreicht hat.

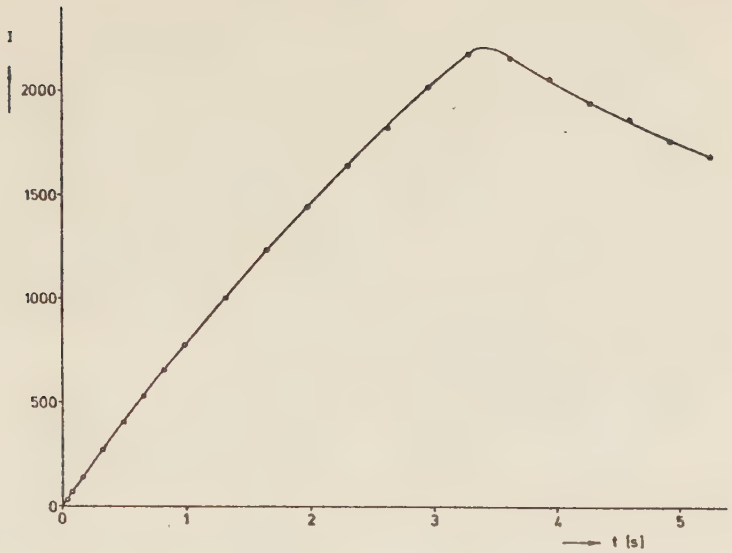


Abb. 4.4 Videosignal einer Photodiode nach der Dunkelstromsubtraktion in Abhängigkeit von der Integrationszeit

Bei geringerem Strahlungsfluß ist der lineare Kurventeil länger und bei größerem Strahlungsfluß kürzer. Dies deutet darauf hin, daß mit zunehmendem Strahlungsfluß die Subtraktion des separat bestimmten Dunkelstroms immer weniger gut den Dunkelstromeffekt eliminiert.

Um die Ursache der nichtlinearen Beziehung zwischen Nutzsignal und Integrationszeit zu untersuchen, soll zunächst der Dunkelstrom allein betrachtet werden.

4.2.1 Modell zur Beschreibung des Dunkelstroms

Der Dunkelstrom einer Detektorzelle wird durch die Entladung des Speicherkondensators über den Leckwiderstand der Photodiode hervorgerufen (siehe Abschnitt 3.1.2). Der Leckwiderstand kann als Ohmscher Widerstand betrachtet werden. Für die Entladung eines Kondensators C_p über einen Ohmschen Widerstand R_L gilt :

$$-\frac{dQ}{dt} = Q\,\frac{1}{\theta} \qquad (4.1)$$

Q_o = Ladung zur Zeit t=0 [As]

Q = Ladung zur Zeit t [As]

θ = Zeitkonstante = $R_L \cdot C_p$ [s]

Integration von Gleichung 4.1 liefert :

$$Q = Q_o \cdot \exp(-\frac{t}{\theta}) \qquad (4.2)$$

Beim Auslesen des Photodiodenarrays werden die einzelnen Speicherkondensatoren wieder auf die Ladung Q_o aufgeladen (siehe Abb. 4.5). Der dabei fließende Strom i wird integriert und lädt den Kondensator eines Sample-and-Hold-Gliedes auf die Spannung U auf. Der Wert dieser Spannung ist die eigentliche Meßgröße und wird nach der Digitalisierung vom Mikroprozessor erfaßt. Da die

Meßgröße dem Dunkelstrom oder der Intensität der auftreffenden Strahlung proportional ist, wird sie im folgenden mit I bezeichnet. Die Größe des Dunkelstroms beträgt daher :

$$I_d = I_o\left[1-\exp(-\frac{t}{\theta})\right] \qquad (4.3)$$

I_d = Dunkelstrom

I_o = Signal bei vollständiger Entladung des Speicherkondensators

Bei unendlich großer Integrationszeit gilt :

$$\lim_{t\to\infty} I_d = I_o \qquad (4.4)$$

Versuche ergaben, daß bei der maximal einstellbaren Integrationszeit von 20 s etwa 3,3 Zeitkonstanten abgelaufen und die Speicherkondensatoren daher zu 96% entladen sind. Die Messung des Dunkelstroms bei dieser Integrationszeit liefert daher mit mäßiger Genauigkeit I_o.
Nach der Bestimmung von I_o kann die Zeitkonstante θ berechnet werden.

$$\theta = \frac{-t}{\ln\frac{I_o-I_d}{I_o}} \qquad (4.5)$$

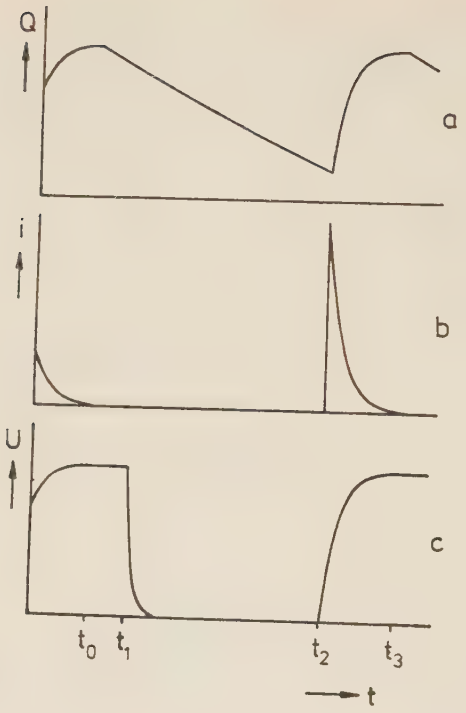


Abb. 4.5

a) Entladung des Speicherkondensators über die Photodiode (t_o bis t_2) und erneute Aufladung beim Auslesen der Photodiode (t_2 bis t_3)

b) Bei der Aufladung fließender Strom

c) Integration des bei der Aufladung fließenden Stromes (t_2 bis t_3) und getaktete Entladung nach der Digitalisierung (die Digitalisierung erfolgt zwischen t_o und t_1)

In Abb. 4.6 sind für die Photodiode 59 gemessener und berechneter Dunkelstrom gegen die Integrationszeit aufgetragen. Mit den durch Iteration nach einem Simplexverfahren[21] bestimmten Parametern I_o=3645 und θ=6,39 s läßt sich die Abhängigkeit des Dunkelstroms von der Integrationszeit beschreiben.
Da die einzelnen Photodioden des Photodiodenarrays nicht exakt gleich sind, muß jeder Photodiode ein eigener Parametersatz I_o,θ zugeordnet werden. Die Parameter der einzelnen Photodioden unterscheiden sich um bis zu 10% voneinander.

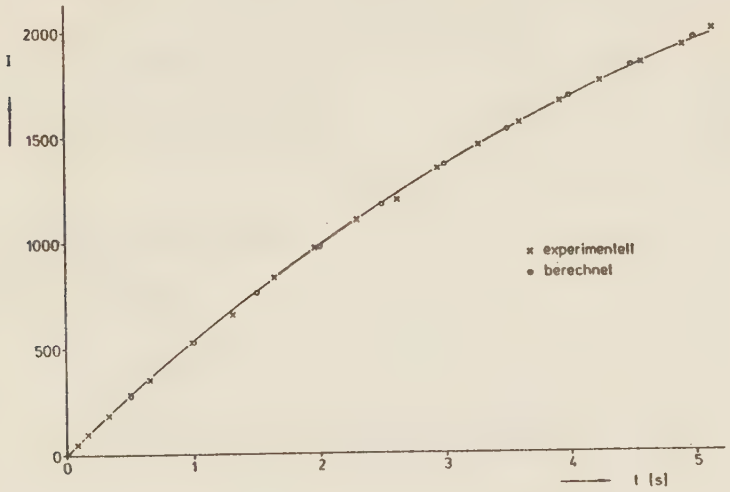


Abb. 4.6 Gemessener und berechneter Dunkelstrom der Photodiode 59 in Abhängigkeit von der Integrationszeit

4.2.2 Dunkelstromkorrektur

Das Nutzsignal wird aus folgenden Messungen berechnet :

1. Dunkelstrom
2. Nutzsignal + Dunkelstrom

Der Dunkelstromanteil der 2. Messung entspricht nicht genau dem Dunkelstrom der 1. Messung. Die pro Zeiteinheit durch den Dunkelstrom abfließende Ladung ist von der momentanen Ladung abhängig (Gleichung 4.1). Bei der 1. Messung wird der Speicherkondensator nur durch den Dunkelstrom entladen, während bei der 2. Messung eine zusätzliche Entladung durch Strahlungseinwirkung auftritt. Daher werden bei der Subtraktion des separat bestimmten Dunkelstroms immer zu kleine Werte des Nutzsignals erhalten. Mit zunehmender Integrationszeit wird der Fehler größer (siehe Abb. 4.4).

Im folgenden wird versucht, aus den Messungen des reinen Dunkelstroms und des Nutzsignals mit Dunkelstrom das wahre Nutzsignal zu berechnen. Ausgangspunkt ist der Ansatz, daß die durch Strahlungseinwirkung hervorgerufene Entladung proportional der Beleuchtungsstärke, d.h. nicht von der momentanen Ladung Q abhängig ist. Dies steht im Gegensatz zu der bekannten Entladung eines Kondensators.

$$-\frac{dQ}{dt} = \alpha \qquad (4.6)$$

$$Q_o - Q = \alpha \cdot t \qquad (4.7)$$

Für das nur durch Strahlung hervorgerufene Nutzsignal I_r folgt :

$$I_r = \alpha \cdot t \qquad (4.8)$$

Die Gesamtentladung durch Strahlung und Dunkelstrom beträgt :

$$-\frac{dQ}{dt} = \alpha + \frac{1}{\theta} Q \qquad (4.9)$$

mit der Lösung :

$$Q = \alpha \cdot \theta \cdot \left[\exp(-\frac{t}{\theta}) - 1 \right] + Q_o \cdot \exp(-\frac{t}{\theta}) \qquad (4.10)$$

Für das durch Strahlung und Dunkelstrom hervorgerufene Meßsignal I folgt :

$$I = I_o \cdot \left[1 - \exp(-\frac{t}{\theta}) \right] + \alpha \cdot \theta \cdot \left[1 - \exp(-\frac{t}{\theta}) \right] \qquad (4.11)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 4.3 folgt :

$$I = I_d + \frac{I_d}{I_o} \cdot \alpha \cdot \theta \qquad (4.12)$$

Einsetzen des nur durch Strahlung hervorgerufenen

Nutzsignals I_r gemäß Gleichung 4.8 und Auflösen nach I_r liefert :

$$I_r = I_o \cdot \frac{t}{\theta} \cdot \left(\frac{I}{I_d} - 1\right) \qquad (4.13)$$

Nach dieser Gleichung kann durch Messung des reinen Dunkelstroms I_d und des durch Strahlung und Dunkelstrom hervorgerufenen Signals I bei Kenntnis der Parameter I_o und θ das nur durch Strahlung verursachte Nutzsignal I_r berechnet werden.
Die Zeitkonstante θ ist temperaturabhängig. Da die Temperaturschwankungen des Photodiodenarrays langsam gegen die Meßzeit sind, wird θ für jede Messung neu berechnet. Dazu wird unter der Annahme, daß I_o temperaturunabhängig ist, Gleichung 4.5 in 4.13 eingesetzt.

$$I_r = I_o \cdot \left(1 - \frac{I}{I_d}\right) \cdot \ln\left(1 - \frac{I_d}{I_o}\right) \qquad (4.14)$$

Es ist nicht möglich, für alle Photodioden den Dunkelstrom exakt zu kompensieren (siehe Abschnitt 4.2). Daher wird bei einer mehrstufigen Kompensation des Dunkelstroms mit einem willkürlich gewählten Bezugspunkt gearbeitet und bei allen Messungen der scheinbare Dunkelstrom bei der minimal möglichen Integrationszeit von 44,8 ms subtrahiert. Da aber auch bei dieser Integrationszeit ein Dunkelstrom vorliegt, muß der durch

die Subtraktion hervorgerufene Fehler durch Addition einer iterativ bestimmten Konstanten a ausgeglichen werden. Bei der Größe I_o ist a schon berücksichtigt.

$$I_r = I_o\left(1-\frac{I+a}{I_d+a}\right)\cdot \ln\left(1-\frac{I_d+a}{I_o}\right) \qquad (4.15)$$

Nach Gleichung 4.15 kann durch Messung des reinen Dunkelstroms I_d und des durch Strahlung und Dunkelstrom verursachten Signals I das nur durch Strahlung hervorgerufene Nutzsignal I_r berechnet werden. Von allen Meßwerten muß vor Anwendung dieser Gleichung der bei der minimalen Integrationszeit bestimmte scheinbare Dunkelstrom subtrahiert werden.
Zur iterativen Bestimmung der Parameter I_o und a jeder Photodiode nach einem Simplexverfahren[21] wurden bei verschiedenen Integrationszeiten I und I_d gemessen. Bei dem Simplexverfahren wurden die Parameter I_o und a so variiert, daß der Quotient I_r/t von der Integrationszeit unabhängig, d.h. konstant wurde.

Anwendung der Dunkelstromkorrektur

Um zu prüfen, ob das nach Gleichung 4.15 berechnete Nutzsignal linear mit der Integrationszeit zunimmt, wurden bei verschiedenen Integrationszeiten der

Dunkelstrom und das durch die Filter UG 11 und WG 9 geschwächte Spektrum der Halogenlampe im Wellenlängenbereich von 320 bis 370 nm aufgenommen (spektrale Spaltbreite 0,94 nm, Akkumulationsrate 10).
Das Filter UG 11 diente zur Reduzierung der Fehlstrahlung. Bei dem Filter WG 9 handelt es sich um ein Kantenfilter mit einer Absorptionskante bei 350 nm. Durch die Verwendung dieses Filters wurde erreicht, daß im Bereich zwischen 340 und 365 nm die Lichtintensität etwa im Verhältnis 1:100 ansteigt und damit die Gültigkeit der Gleichung 4.15 bei sehr unterschiedlichen Strahlungsintensitäten überprüft werden kann. Von allen Meßwerten wurde der bei der kürzesten Integrationszeit von 44,8 ms registrierte scheinbare Dunkelstrom subtrahiert.
In Abb. 4.7 sind $I-I_d$ und I_r nach Gleichung 4.15 bei 6 verschiedenen Wellenlängen im Bereich der Absorptionskante des Filters WG 9 gegen die Integrationszeit aufgetragen (nur Werte unterhalb der Sättigung des Photodiodenarrays). Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Parameter I_o und a der Gleichung 4.15 nicht aus dieser, sondern aus einer etwa 9 Monate vorher aufgenommenen Meßreihe bestimmt wurden.
Das durch die Dunkelstromkorrektur berechnete, nur durch Strahlung hervorgerufene Nutzsignal I_r steigt im Gegensatz zu dem durch Subtraktion des separat

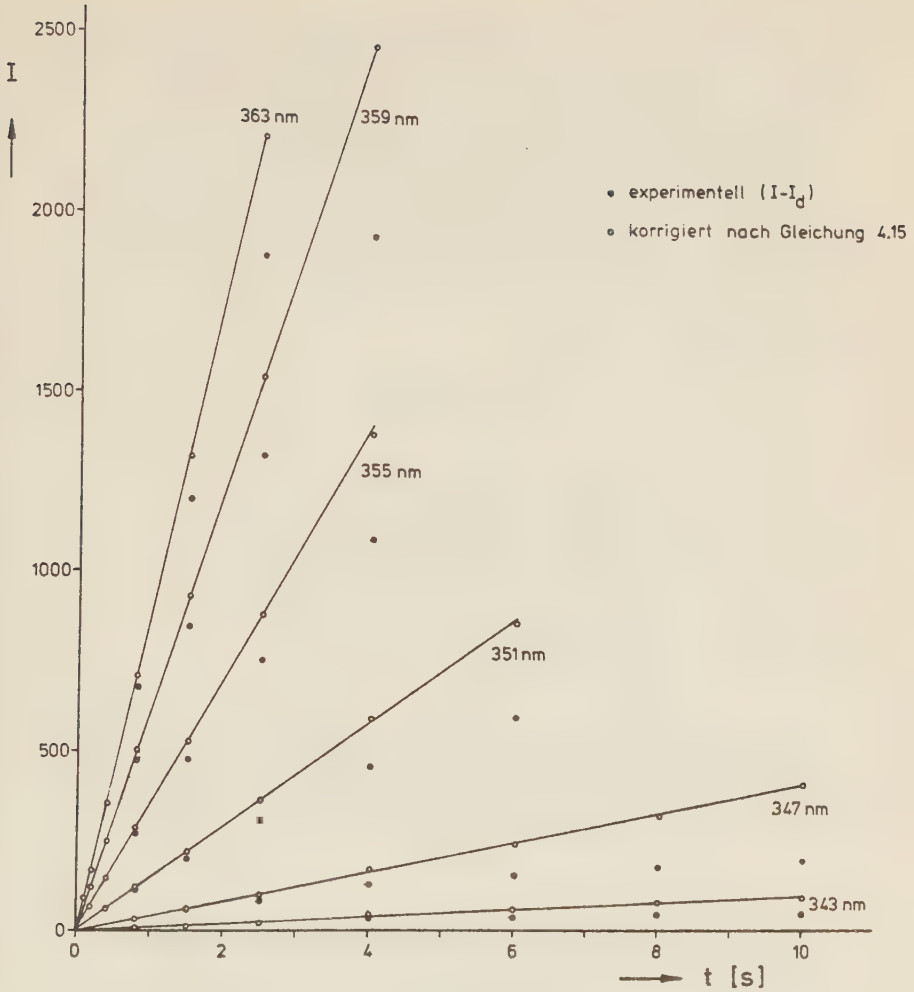


Abb. 4.7 Abhängigkeit der Signale einiger Photodioden von der Integrationszeit nach der Dunkelstromsubtraktion bzw. Dunkelstromkorrektur

bestimmten Dunkelstroms berechneten Signal $I-I_o$ linear mit der Integrationszeit an. In Tabelle 4.1 sind die durch lineare Regression berechnete Steigung (Achsenabschnitt a=0) und die Reststreuung angegeben. Ein Vergleich mit einem zweiparametrigen Modell ($a \neq 0$) über den F-Test ergab, daß bei allen 6 Wellenlängen die Nullhypothese a=0 auf dem 95%-Signifikanzniveau nicht verworfen werden kann.

λ [nm]	b	R
363	883,1	3,60
359	616,0	4,31
355	347,6	7,16
351	144,1	5,32
347	40,1	3,87
343	9,6	2,75

Tabelle 4.1 Regressionsparameter (b=Steigung) und Reststreuung R der I_r-t-Beziehung von Abb. 4.7

Bei kurzen Integrationszeiten unterscheiden sich die durch Dunkelstromsubtraktion und Dunkelstromkorrektur berechneten Kurven kaum voneinander, d.h. bei hinreichend kleinen Integrationszeiten kann die Dunkelstromkorrektur durch die einfachere Dunkelstromsubtraktion ersetzt werden. Bis zu welcher Integrationszeit diese

Vereinfachung zulässig ist, hängt von der Intensität der auf die Photodiode fallenden Strahlung ab. In Tabelle 4.2 sind die aus Abb. 4.7 abgeschätzten maximalen Integrationszeiten angegeben, in denen die Dunkelstromkorrektur innerhalb der Meßgenauigkeit durch die Dunkelstromsubtraktion ersetzt werden darf.

λ [nm]	t_{max} [s]
363	0,2
359	0,3
355	0,4
351	0,6
347	0,8
343	1,5

Tabelle 4.2
Maximale Integrationszeiten t_{max}, in denen die Dunkelstromkorrektur durch die Dunkelstromsubtraktion ersetzt werden darf (nach Abb. 4.7)

Mit zunehmender Strahlungsintensität wird die Zulässigkeit der Vereinfachung auf immer kleiner werdende Integrationszeiten beschränkt. Wie Versuche zeigten, darf unabhängig von der Strahlungsintensität bei der kürzesten Integrationszeit von 44,8 ms die Dunkelstromkorrektur durch die Dunkelstromsubtraktion ersetzt werden.

Bei allen Absorptionsmessungen im UV/VIS-Bereich stand eine Strahlungsquelle mit einer so großen Intensität zur Verfügung, daß bei einer Integrationszeit von 44,8 ms das Photodiodenarray nahezu vollständig ausgesteuert wurde. Daher wurden alle Absorptionsmessungen unter Benutzung der Dunkelstromsubtraktion bei dieser Integrationszeit durchgeführt.

Die oben diskutierte Dunkelstromkorrektur kann bei Absorptionsmessungen stark absorbierender Substanzen angewandt werden, indem der von der Probe geschwächte Strahlungsfluß I unter Verwendung der Dunkelstromkorrektur bei einer größeren Integrationszeit als der Referenzstrahlungsfluß I_o bestimmt wird. Bei der Berechnung der Extinktion sind die unterschiedlichen Integrationszeiten zu berücksichtigen.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Dunkelstromkorrektur liegt in der Aufnahme von Emissionsspektren geringer Intensität, die bei größeren Integrationszeiten durchgeführt werden.

4.3 Fehlstrahlung

Die Bestimmung der Extinktion kann insbesondere bei großen Extinktionen merklich durch den Einfluß der Fehlstrahlung verfälscht werden. Als Fehlstrahlung S_f bezeichnet man diejenige auf den Empfänger auftreffende Gesamtstrahlung, deren Wellenlängen außerhalb der Hundertstelwertbreite - genauer des $1{,}01\overline{1}$-fachen der Hundertstelwertbreite - liegen.

$$S_f = \int_0^{\lambda_0 - b} \varphi(\lambda)\,d\lambda + \int_{\lambda_0 + b}^{\infty} \varphi(\lambda)\,d\lambda \qquad (4.16)$$

S_f = Fehlstrahlung

λ = Wellenlänge

$\varphi(\lambda)$ = effektive spektrale Gerätefunktion

b = Hundertstelwertbreite

Die effektive spektrale Gerätefunktion beträgt :

$$\varphi(\lambda) = S(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot T_s(\lambda) \cdot s(\lambda) \cdot r_j \qquad (4.17)$$

$S(\lambda)$ = spektrale Energieverteilung des Strahlers

$T(\lambda)$ = spektrale Gerätefunktion des Spektralapparates

r_j = Lichtleitwert bezogen auf die Diode j

$T_s(\lambda)$ = spektrale Transmission aller übrigen optischen Teile

$s(\lambda)$ = spektrale Empfindlichkeit des Empfängers

Die Gesamtstrahlung, deren Wellenlängen innerhalb des $1{,}01\overline{1}$-fachen der Hundertstelwertbreite liegen, wird als Nutzstrahlung bezeichnet.

$$I_o = \int_{\lambda_o-b}^{\lambda_o+b} \varphi(\lambda)\,d\lambda \tag{4.18}$$

Die Nutzstrahlung I_o wird durch die absorbierende Probe geschwächt.

$$I = \int_{\lambda_o-b}^{\lambda_o+b} \varphi(\lambda)10^{-E}\,d\lambda \tag{4.19}$$

Der Fehlstrahlungsanteil a ist der Quotient aus dem bei leerem Probenraum von der Fehlstrahlung hervorgerufenen Signal und dem gesamten Signal.

$$a = \frac{\int_0^{\lambda_o-b} \varphi(\lambda)\,d\lambda + \int_{\lambda_o+b}^{\infty} \varphi(\lambda)\,d\lambda}{\int_0^{\infty} \varphi(\lambda)\,d\lambda} \tag{4.20}$$

Der Fehlstrahlungsanteil wird besonders groß, wenn die Nutzstrahlung relativ klein wird. Das tritt bei folgenden Fällen ein :

1. Die spektrale Empfindlichkeit der Photodioden $s(\lambda)$ ist im UV-Bereich viel geringer als im VIS-Bereich. Messungen im UV-Bereich werden daher durch Fehlstrahlung aus dem VIS-Bereich besonders stark verfälscht.
2. Die spektrale Energieverteilung $S(\lambda)$ der Glühlampe geht im UV-Bereich gegen Null. Bei Messungen im UV-Bereich ist daher der Strahlungsfluß der Nutzstrahlung relativ gering im Verhältnis zum Strahlungsfluß der Fehlstrahlung.
3. Die Nutzstrahlung kann durch Absorption, z.B. durch Lösungsmittel oder durch optische Elemente des Spektrometers geschwächt werden, während die Fehlstrahlung wenig geschwächt wird.
4. Die untersuchte Substanz hat nur in einem begrenzten Wellenlängenbereich eine hohe Extinktion. Dadurch wird die Nutzstrahlung in diesem Bereich im Gegensatz zur Fehlstrahlung geschwächt.

Der Fehlstrahlungsanteil kann prinzipiell durch Verwendung eines hochwertigen Monochromators oder eines Doppelmonochromators gering gehalten werden.
Bei dem Einsatz eines Photodiodenarrays als Detektor

wird der gesamte zu erfassende Spektralbereich gleichzeitig registriert. Daher ist die Verwendung eines Doppelmonochromators, welcher abgesehen von einer geringen Fehlstrahlung nur im Bereich von λ_0-b bis λ_0+b durchlässig ist, nicht möglich. Es muß immer ein Polychromator eingesetzt werden. Da die Fehlstrahlung an den optischen Elementen eines Polychromators entsteht, kann durch Verringerung der Anzahl dieser Elemente, z.B. durch Verwendung eines konkavholographischen Gitters, der Fehlstrahlungsanteil reduziert werden. Mit steigender Qualität eines Polychromators nimmt auch dessen Preis zu, so daß die Wahl eines möglichst fehlstrahlungsarmen Polychromators letztlich auch durch finanzielle Erwägungen bestimmt wird. Bei dieser Arbeit konnte nur einer der in Abschnitt 3.1.1 aufgeführten Polychromatoren eingesetzt werden. Der in diesen Polychromatoren auftretende relativ hohe Fehlstrahlungsanteil hat keinen Einfluß auf die prinzipielle Anwendbarkeit eines Photodiodenarrays als Detektor in der UV/VIS-Spektroskopie, sondern beschränkt lediglich den nutzbaren Extinktionsbereich.

4.3.1 Bestimmung des Fehlstrahlungsanteils

Zur Bestimmung des Fehlstrahlungsanteils wird entweder die Nutzstrahlung oder die Fehlstrahlung aus der Gesamtstrahlung entfernt. Die Entfernung der Nutzstrahlung kann durch Absorption erfolgen. Hierzu wurde als absorbierendes Medium ein Kantenfilter WG 9* mit einer Schichttiefe von 2 mm benutzt. Das Absorptionsspektrum dieses Filters ist in Abb. 4.9 angegeben. Bei $\lambda < 320$ nm beträgt die Transmission $T < 0{,}001\%$ und bei $\lambda > 395$ nm $T > 99\%$. In Abb. 4.8a ist die gemessene scheinbare Transmission des Filters WG 9 gegen die Wellenlänge aufgetragen. Bei dieser Messung wurde die Halogenlampe mit Quarzkolben und der Gitterpolychromator (siehe Abschnitt 3.1.1) eingesetzt.
Unterhalb von 340 nm wird eine scheinbare Transmission von etwa 4,5% beobachtet. Da in diesem Wellenlängenbereich das Filter WG 9 praktisch vollständig absorbiert ($T < 10^{-5}$), handelt es sich bei der gemessenen Strahlung um Fehlstrahlung, d.h. bei $\lambda = 340$ nm beträgt der Fehlstrahlungssnteil ca. 4,5%.
Eine Verringerung des Fehlstrahlungsanteils kann durch Entfernung des nicht benötigten Spektralbereiches

*) Jenaer Glaswerk Schott + Gen., Mainz

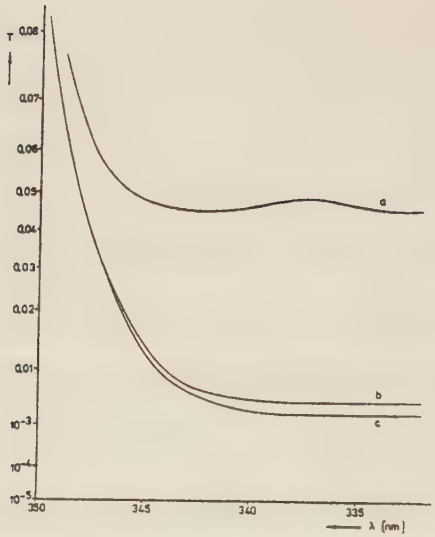


Abb. 4.8 Zur Bestimmung des Fehlstrahlungsanteils
mit dem Filter WG 9
a) ohne Zusatzfilter
b) mit dem Filter UG 11
c) mit dem Filter UG 11 + $CuSO_4$-Lösung

vor dem Polychromator erreicht werden. Für Messungen im Bereich von 270 bis 380 nm eignet sich dazu das Filter UG 11*, welches bei einer Schichttiefe von 1 mm in diesem Spektralbereich eine Transmission von mehr als 50% aufweist (siehe Abb. 4.9). Durch Verwendung dieses

*) Jenaer Glaswerk Schott + Gen., Mainz

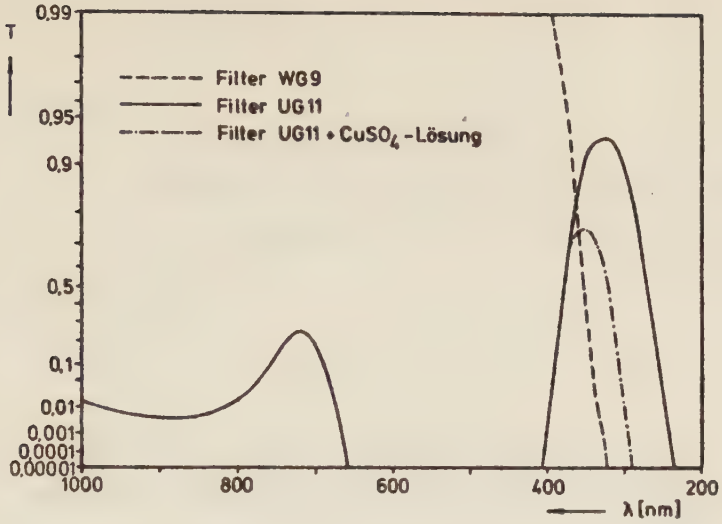


Abb. 4.9 Absorptionsspektren verschiedener Filter und Filterkombinationen

Filters kann der Fehlstrahlungsanteil bei 340 nm auf ca. 0,4% reduziert werden (siehe Abb. 4.8b). Das Filter UG 11 ist im langwelligen Teil des sichtbaren Spektralbereiches teilweise durchlässig. Durch die zusätzliche Verwendung einer gesättigten $CuSO_4$-Lösung in Wasser als Filter wird erreicht, daß in den Polychromator nur noch Strahlung mit einer Wellenlänge von 290 bis 405 nm gelangt (siehe Abb. 4.9). Der Fehlstrahlungsanteil wird dadurch weiter verringert und beträgt bei 340 nm ca. 0,2% (siehe Abb. 4.8c).

4.3.2 Fehler der Extinktion durch Fehlstrahlung

Die von der Vergleichs- bzw. Probenküvette durchgelassene Nutzstrahlung erzeugt in einer Photodiode die Signale I_o bzw. I. Die wahre Transmission der Probe beträgt :

$$T = \frac{I}{I_o} \qquad (4.21)$$

Durch die Fehlstrahlung wird ein zusätzliches Signal hervorgerufen. Daher liefert die Messung eine verfälschte Transmission.

$$T^* = \frac{I+S_f}{I_o+S_f} \qquad (4.22)$$

Nimmt man an, daß die Fehlstrahlung von der Probe nicht geschwächt wird, so folgt mit a nach Gleichung 4.20 :

$$T^* = T(1-a)+a \qquad (4.23)$$

Wenn der Fehlstrahlungsanteil bekannt ist, kann die wahre Transmission näherungsweise (da die obige Vereinfachung nicht exakt gültig ist) berechnet werden.

$$T = \frac{T^* - a}{1-a} \tag{4.24}$$

Mit

$$E = -\lg T \tag{4.25a}$$

$$E^* = -\lg T^* \tag{4.25b}$$

folgt für den Fehler der Extinktion :

$$\Delta E = E^* - E = -\lg\left[T(1-a)+a\right] + \lg T \tag{4.26}$$

In Abb. 4.10 ist der relative Fehler der Extinktion gegen die verfälschte Extinktion E^* aufgetragen. Als

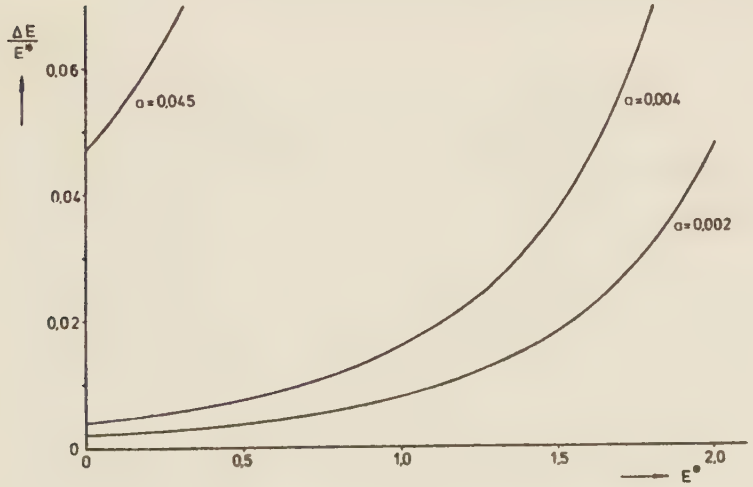


Abb. 4.10 Relativer Fehler der Extinktion durch Fehlstrahlung

Parameter dient der Fehlstrahlungsanteil a. Bei dem unter Verwendung der oben genannten Filter vorliegenden Fehlstrahlungsanteil von 0,2% können bei einer angenommenen Fehlergrenze von 3% Messungen bis zur Extinktion 1,77 durchgeführt werden. Die bei Messungen ohne Schutzfilter bzw. mit dem Filter UG 11 durch den Einfluß der Fehlstrahlung zu erwartenden Fehler können der Abb. 4.10 entnommen werden.
Wie gezeigt, ist dem Problem der Fehlstrahlung ganz besondere Beachtung beizumessen. Bei jeder Änderung des zu messenden Spektralbereiches ist der Fehlstrahlungsanteil zu bestimmen und gegebenenfalls durch Verwendung von Absorptionsfiltern, die im nicht benötigten Spektralbereich absorbieren, zu verringern.

4.3.3 Extinktions-Konzentrations-Beziehung

Wie sich der Einfluß der Fehlstrahlung bei der Aufstellung einer Extinktions-Konzentrations-Beziehung bemerkbar macht, sei an einigen Beispielen gezeigt.

Abb. 4.11 zeigt das Absorptionsspektrum unterschiedlich konzentrierter $KMnO_4$-Lösungen in Wasser. Die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion wurde mit

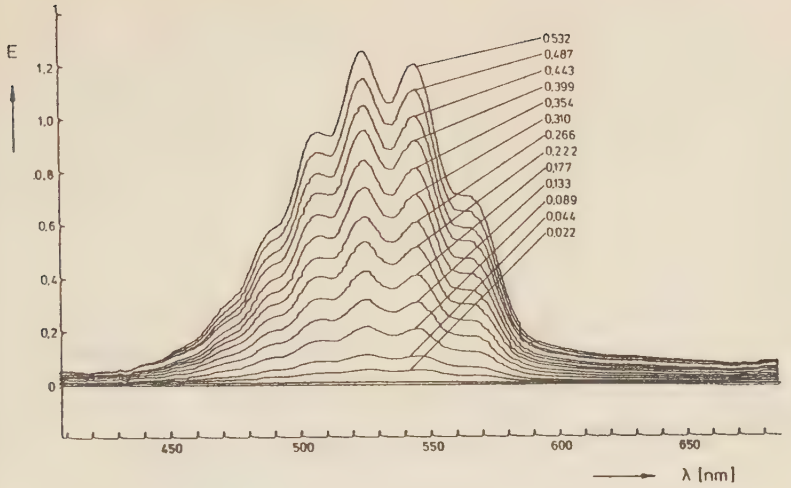


Abb. 4.11 Absorptionsspektrum von $KMnO_4$ in Wasser (Konzentrationen in $mmol \cdot l^{-1}$), aufgenommen mit dem Prismenpolychromator ohne Zusatzfilter

dem Prismenpolychromator ohne Fehlstrahlungsfilter und mit dem Filter BG 38 durchgeführt. Außerdem wurden Messungen unter Verwendung des Gitterpolychromators mit dem Filter BG 38 durchgeführt. In Abb. 4.12 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion bei 525 nm aus den drei Meßreihen angegeben.
Bei der Verwendung des Prismenpolychromators sind die Abweichungen von der Linearität am größten (Reststreuung=$9{,}3 \cdot 10^{-3}$). Dies ist auf den relativ großen Fehlstrahlungsanteil zurückzuführen. Durch Einsatz des Filters BG 38, welches im UV- und im langwelligen Teil des sichtbaren Spektralbereiches absorbiert, wird der

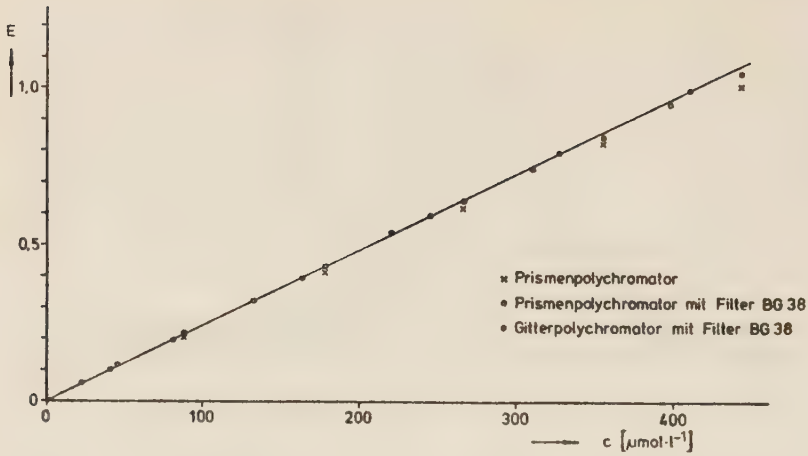


Abb. 4.12 Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von $KMnO_4$ bei 525 nm, bestimmt mit verschiedenen Meßanordnungen.

Fehlstrahlungsanteil reduziert und damit die Länge des linearen Bereiches vergrößert (Reststreuung=$7{,}9 \cdot 10^{-3}$).

Im Gitterpolychromator ist bei Verwendung des Filters BG 38 der Fehlstrahlungsanteil so gering, daß im untersuchten Extinktionsbereich keine Abweichungen der Extinktions-Konzentrations-Beziehung von der Linearität zu beobachten sind (Reststreuung=$1{,}8 \cdot 10^{-3}$). Wie Messungen an $CoSO_4$-Lösungen in Wasser mit der gleichen Meßanordnung zeigten (siehe Abb. 4.13), macht sich der Einfluß der Fehlstrahlung erst bei Extinktionen oberhalb von etwa 1,7 bemerkbar (die Reststreuung

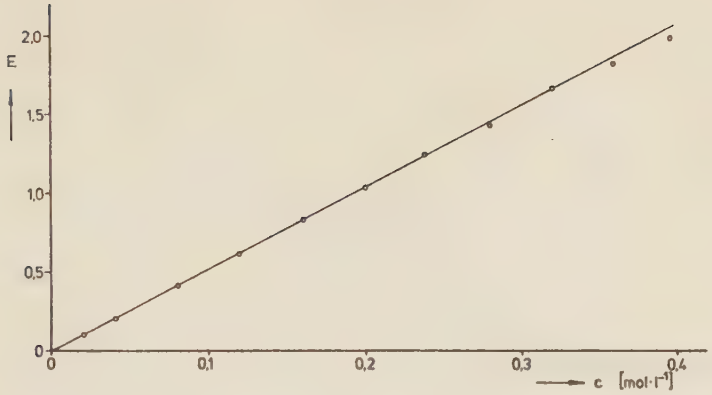


Abb. 4.13 Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von $CoSO_4$ in Wasser bei 512 nm

der Extinktionen unter 1,7 beträgt $9{,}5 \cdot 10^{-3}$).
Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Messung des Absorptionsspektrums von Benzo[a]anthracen in i-Octan im Bereich von 334 bis 383 nm mit dem gleichen Polychromator und einer Filterkombination aus dem Filter UG 11 und einer $CuSO_4$-Lösung erzielt. In Abb. 4.14 ist das Absorptionsspektrum bei verschiedenen Konzentrationen angegeben. Die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion bei 341 nm ist in Abb. 4.15 dargestellt (Reststreuung=$5{,}7 \cdot 10^{-3}$). Im untersuchten Extinktionsbereich (E<1,5) liegen die durch Fehlstrahlung verursachten Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze, d.h. die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion zeigt

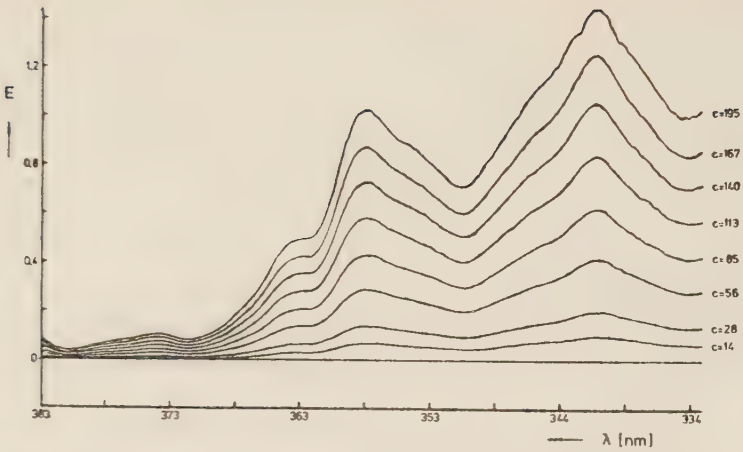


Abb. 4.14 Absorptionsspektrum von Benzo[a]anthracen in i-Octan (Konzentrationen in $\mu mol \cdot l^{-1}$)

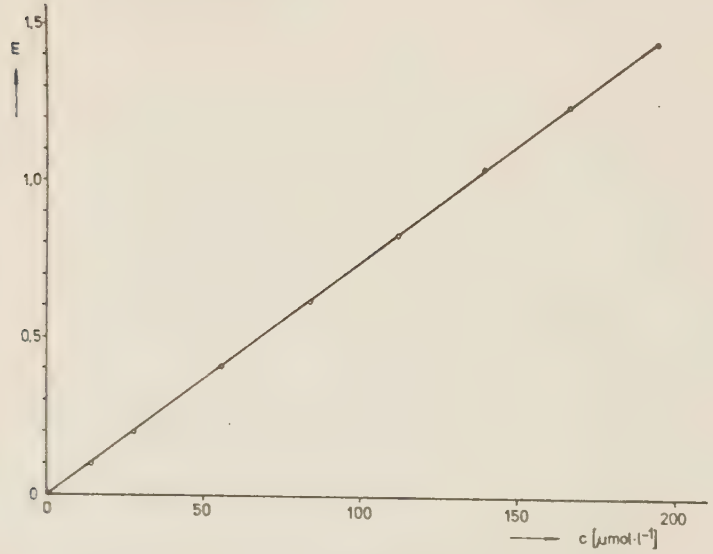


Abb. 4.15 Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von Benzo[a]anthracen bei 341 nm

keine Abweichung von der Linearität. Dieses Ergebnis stimmt mit der Bestimmung der Fehlstrahlung (Abb. 4.8) überein. Danach beträgt der Fehlstrahlungsanteil mit der genannten Filterkombination bei 340 nm etwa 0,2%, wodurch bei einer Extinktion von 1,5 ein innerhalb der Fehlergrenze liegender Fehler von ca. 1,8% hervorgerufen wird.

Um einen Vergleich mit einem konventionellen Spektrometer aufzustellen, ist in Abb. 4.16 das Spektrum einer Benzo[a]anthracenlösung ($c=1{,}25\cdot10^{-4}$-M) dargestellt, einmal mit dem Spektrometer mit linearem Photodiodenarray und zum anderen mit dem Spektrometer DMR 21 von Zeiss aufgenommen. Beide Spektren stimmen bezüglich der Wellenlänge und der Extinktion gut überein (die maximale Abweichung beträgt $\Delta E_{max}=0{,}001$ bei der Wellenlänge $\lambda=361$ nm).

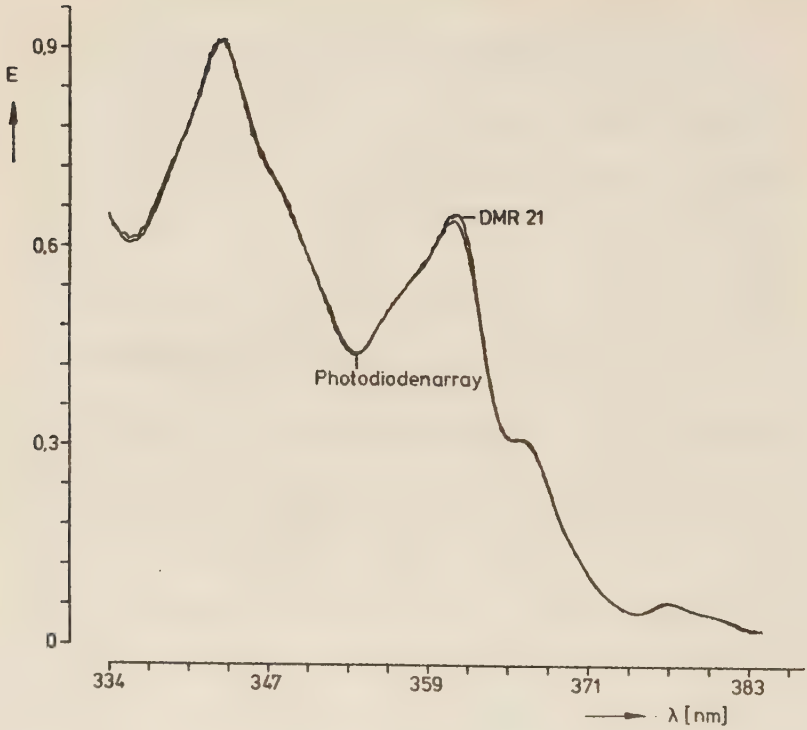


Abb. 4.16 Spektrum von Benzo[a]anthracen, mit zwei verschiedenen Spektrometer aufgenommen ($c=1,25 \cdot 10^{-4}$-M)

4.4 Rauschen

4.4.1 Rauschen der Verstärkerstufe nach der Meßwerterfassung und des A/D-Wandlers

Um das Rauschen der Verstärkerstufe nach der Meßwerterfassung und des A/D-Wandlers (siehe Abb. 3.7) zu untersuchen, wurde statt des Videosignals der Meßwerterfassung die Spannung einer 1,5 V-Batterie an die Verstärkerstufe vor dem A/D-Wandler angelegt.
Aus 50 Einzelmessungen wurde die Standardabweichung des digitalisierten Signals bestimmt. Die Größe der Standardabweichung ist erwartungsgemäß nicht von der Diodennummer abhängig, da nur die Batteriespannung gemessen wurde und beträgt σ=1,2 Bit von 4096 Bit.
Das Rauschen setzt sich zusammen aus dem Digitalisierungsrauschen von $\pm \frac{1}{2}$ Bit des A/D-Wandlers und dem Rauschen der Verstärkerstufe.

4.4.2 Streuung des Dunkelstroms

Um die Streuung des Dunkelstroms und deren Abhängigkeit von der Akkumulationsrate zu untersuchen, wurde der Mittelwert des Dunkelstroms jeder Photodiode aus n Scans 30 mal aufgenommen. Die Zahl der Akkumulationen n wurde von 1 bis 25 variiert. Zwischen der Messung zweier Dunkelstromspektren (aus n Scans) wurde jeweils eine Pause gemacht, so daß die Aufnahme jeder Meßreihe etwa 10 min dauerte.
In Abb. 4.17 ist die Standardabweichung des Dunkelstroms für n=1 und n=25 gegen die Diodennummer aufgetragen. Es liegt keine systematische Abhängigkeit der Streuung von der Diodennummer vor. Mit zunehmender Zahl der

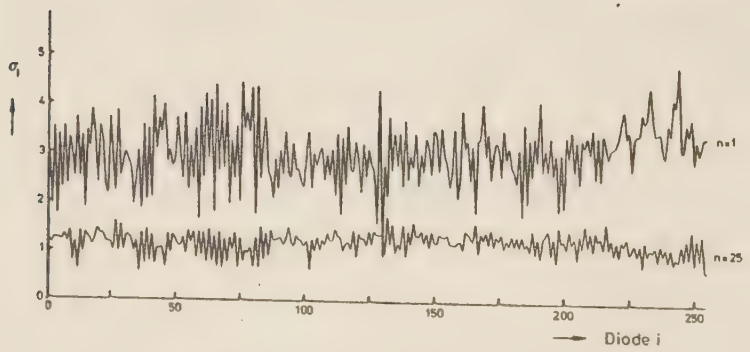


Abb. 4.17 Abhängigkeit der Streuung des Dunkelstroms von der Diodennummer bei zwei Akkumulationsraten

Akkumulationen nimmt die Streuung ab. Bei n=1 beträgt sie 3,0 Bit und bei n=25 1,2 Bit von 4096 Bit.
In Abb. 4.18 ist die Abhängigkeit der über alle Photodioden gemittelten Standardabweichung des Dunkelstroms von $1/\sqrt{n}$ angegeben. Beim Übergang von n=1 nach n=2 folgt die Abnahme der Standardabweichung dem $\sqrt{n}$-Gesetz. Die übrigen Punkte sind für die Interpretation nicht verwertbar, da bei der Mittelwertbildung nach der Scanakkumulation die Nachkommastellen abgeschnitten wurden.

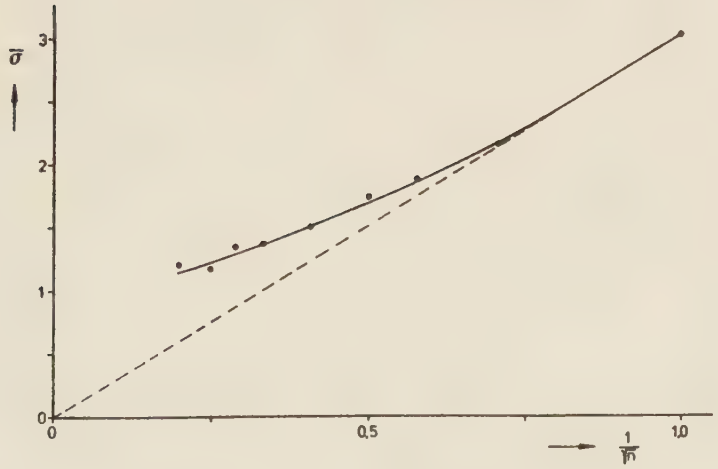


Abb. 4.18 Abhängigkeit der Streuung des Dunkelstroms von der Akkumulationsrate

4.4.3 Abhängigkeit der Streuung von der Signalgröße

Um die Abhängigkeit der Streuung des Videosignals von der Signalgröße zu untersuchen, wurde 50 mal das Spektrum der Glühlampe registriert. Aus den Meßwerten wurden die Standardabweichungen der Videosignale jeder Photodiode berechnet.

In Abb. 4.19 ist die Abhängigkeit der Standardabweichung der Videosignale von der Signalgröße angegeben. Die Streuung variiert nahezu nicht mit der Größe des Videosignals und bleibt annähernd konstant, wenn das Signalniveau zunimmt.

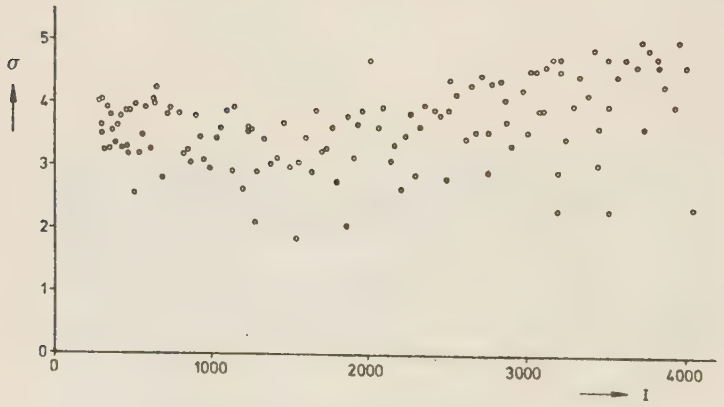


Abb. 4.19 Abhängigkeit der Streuung von der Intensität

Bezüglich des Rauschens verhält sich damit eine Photodiode ähnlich wie ein Photowiderstand. Bei einem Sekundärelektronenvervielfacher ist eine Abhängigkeit des Rauschens von $\sqrt{I}$ zu erwarten[53].

4.4.4 Streuung der Extinktion

Jeweils 16 mal wurde das Extinktionsspektrum eines Holmiumoxidglases (siehe Abb. 4.20) bei n=1, 2 und 3 Scans aufgenommen. Für jede Akkumulationsrate wurde aus den 16 Extinktionswerten jeder Photodiode die Standardabweichung berechnet.

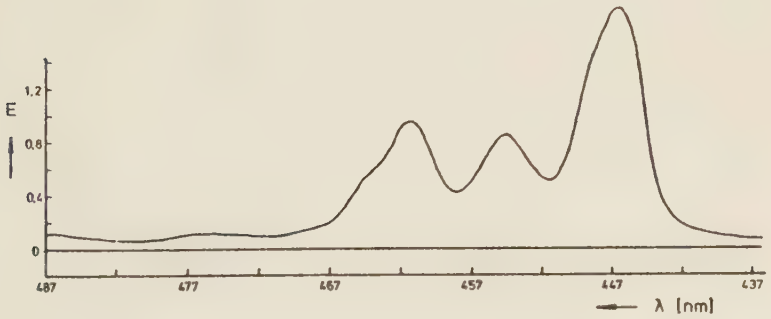


Abb. 4.20 Spektrum eines Holmiumoxidglases

In Abb. 4.2' ist die Abhängigkeit der Standardabweichung für n=1 von der Wellenlänge angegeben. Bei Wellenlängen hoher Extinktion ist die Standardabweichung besonders groß. Um dieses Verhalten deutlicher zu zeigen, sind in den Abbildungen 4.22a bis 4.22c die relativen Standardabweichungen der Extinktion gegen die Extinktion mit der Akkumulationsrate als Parameter aufgetragen.

Bei kleinen und großen Extinktionen ist die relative Standardabweichung am größten. Die geringsten Werte liegen bei einer Extinktion von etwa 0,4 vor. Mit zunehmender Zahl der Akkumulationsschritte nimmt die relative Standardabweichung der Extinktion etwa um den

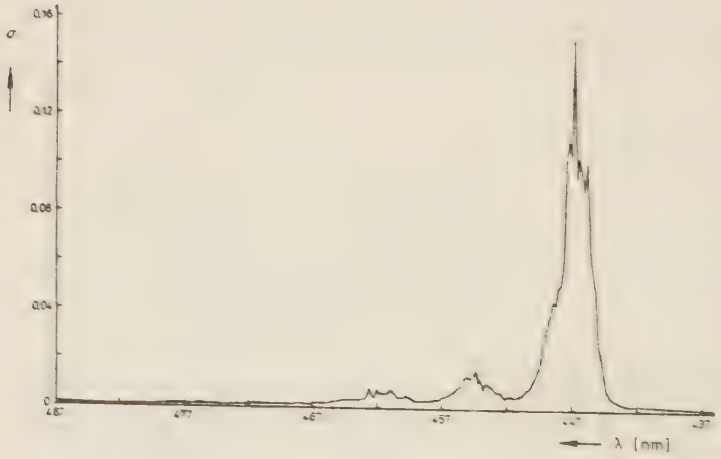


Abb. 4.2' Abhängigkeit der Standardabweichung der Extinktion eines Holmiumoxidglases von der Wellenlänge (Akkumulationsrate n=1)

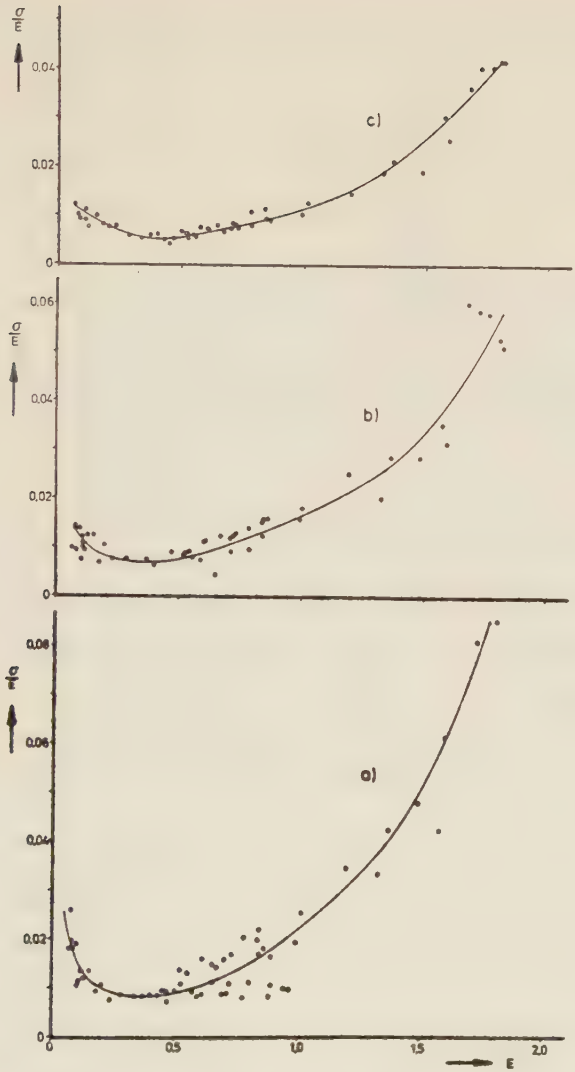


Abb. 4.22 Relative Standardabweichung der Extinktion in Abhängigkeit von der Extinktion
a) n=1 b) n=2 c) n=3
(die Daten der Abb. b wurden aus Abb. 4.21 berechnet)

Faktor $1/\sqrt{n}$ ab und beträgt im Minimum der Kurven* :

$$n=1 \qquad \left(\frac{\sigma}{E}\right)_{min} = 0{,}009$$

$$n=2 \qquad \left(\frac{\sigma}{E}\right)_{min} = 0{,}007$$

$$n=3 \qquad \left(\frac{\sigma}{E}\right)_{min} = 0{,}005$$

Durch eine Erhöhung der Zahl der Akkumulationsschritte kann für eine gegebene relative Standardabweichung der nutzbare Extinktionsbereich vergrößert werden. Bei einer maximalen relativen Standardabweichung von 2% können bei n=1 Extinktionen bis zu etwa 0,95 bestimmt werden. Bei n=3 sind Messungen bis zu E=1,35 möglich.

Ausgehend von dem Ansatz, daß die Streuung der Meßsignale unabhängig von deren Größe ist, kann die mit einem minimalen Fehler behaftete Extinktion berechnet[53] werden. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz gilt :

$$c = \frac{E}{\epsilon \cdot d} = \frac{1}{\epsilon \cdot d} \lg \frac{I_0}{I} \qquad (4.27)$$

*) Bei einem Sekundärelektronenvervielfacher besteht eine ähnliche Abhängigkeit der relativen Standardabweichung von der Extinktion[57], allerdings mit einem Maximum bei 0,86.

Differentiation liefert :

$$dc = -\frac{1}{\epsilon \cdot d} \cdot \frac{1}{2,3} \cdot \frac{dI}{I} \qquad (4.28)$$

$$\frac{dc}{c} = -\frac{0,43}{E} \cdot \frac{dI}{I} \qquad (4.29)$$

Wenn dI unabhängig von I ist, kann durch Nullsetzen der Ableitung von Gleichung 4.29 das Minimum von $\frac{dc}{c}$ berechnet werden. Die Rechnung liefert :

$$E_{min} = 0,43$$

Dies bedeutet, daß in Übereinstimmung mit den oben aufgeführten Untersuchungen der geringste relative Fehler bei einer Extinktion von 0,43 zu erwarten ist.

Streuung der Extinktionskoeffizienten

Die Abhängigkeit der relativen Standardabweichungen der Extinktionskoeffizienten von der Größe der Extinktionskoeffizienten soll am Beispiel des Dibenzo[a,c]anthracen gezeigt werden.
Im Wellenlängenbereich von 333 bis 383 nm wurde das Absorptionsspektrum von 7 Dibenzo[a,c]anthracenlösungen unterschiedlicher Konzentrationen in i-Octan aufgenommen.

Die Lösungen wurden, ausgehend von einer Stammlösung, durch eine Verdünnungsreihe hergestellt.
In Abb. 4.23 ist die Extinktion bei 333 nm gegen die Konzentration aufgetragen. Die Extinktion steigt linear mit der Konzentration an. Durch lineare Regression wurden für die 256 Meßstellen die Extinktionskoeffizienten sowie deren relative Standardabweichungen berechnet. In Abb. 4.24 sind diese Größen gegen die Wellenlänge aufgetragen.
Mit abnehmender Größe der Extinktionskoeffizienten nehmen deren relative Standardabweichungen stark zu.

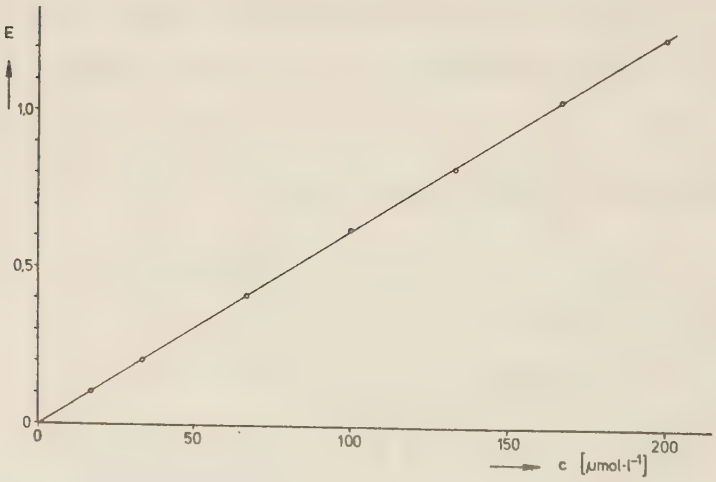


Abb. 4.23 Konzentrationsabhängigkeit der Extinktion von Dibenzo[a,c]anthracen bei 333 nm

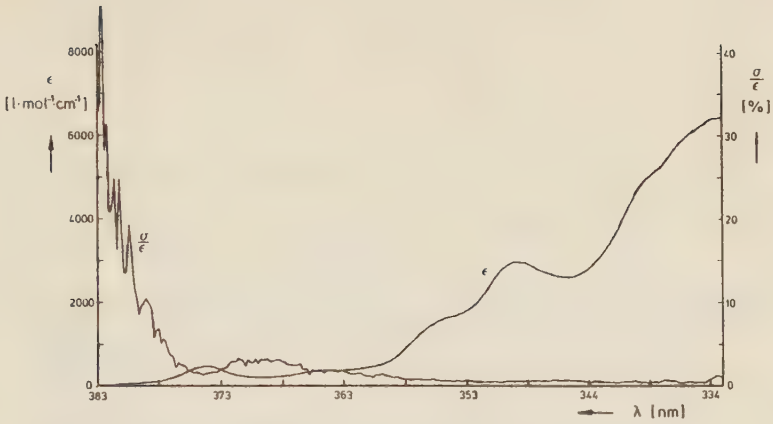


Abb. 4.24 Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von Dibenzo[a,c]anthracen und deren relative Standardabweichung von der Wellenlänge

Im Bereich der Extinktionskoeffizienten von über 1000 ist die Abnahme der relativen Standardabweichungen nur noch gering (siehe Abb. 4.25).
Dieses Verhalten ist damit zu erklären, daß im Bereich kleiner Extinktionskoeffizienten die Extinktionen der verwendeten Eichlösungen sehr klein und damit deren relative Standardabweichungen groß sind (linker ansteigender Kurvenast in Abb. 4.22). Eine Zunahme der Streuung mit steigenden Extinktionskoeffizienten ist nicht zu verzeichnen, da die maximale Extinktion der verwendeten Eichlösungen 1,4 nicht überstieg und zur

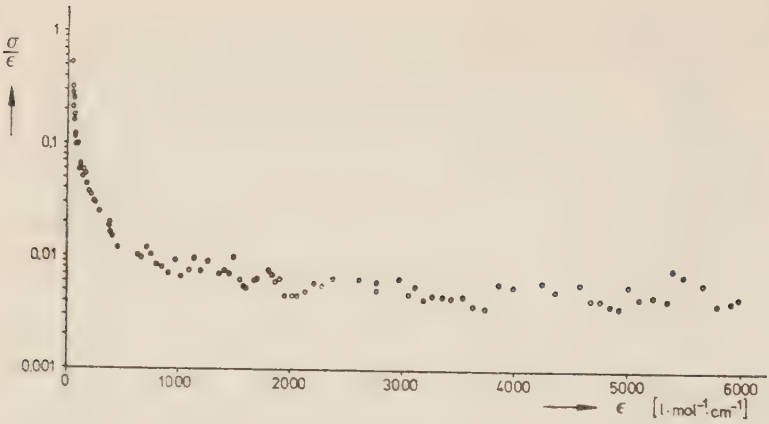


Abb. --.25 Relative Standardabweichungen der Extinktionskoeffizienten von Dibenzo[a,c]anthracen in Abhängigkeit von den Extinktionskoeffizienten

Berechnung der Extinktionskoeffizienten durch die lineare Regression auch Eichlösungen geringerer Konzentration und damit geringerer Extinktion herangezogen wurden.

5 Quantitative Analyse statischer Systeme

5.1 Einkomponentenanalyse

Um das entwickelte Spektrometer zur quantitativen Analyse einzusetzen, wurden zunächst Einkomponentenanalysen durchgeführt.

Am Beispiel des Coronens wurde das spezielle Problem untersucht, wie die Zahl der Akkumulationsschritte und die Konzentration sich auf die Sollwertabweichung auswirken. Es wurde das Absorptionsspektrum von 5 Coronenlösungen in Benzol im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}2 \cdot 10^{-5}$-M bei 8 verschiedenen Akkumulationsraten aufgenommen (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm).

In Abb. 5.1 ist das Absorptionsspektrum der Lösung mit $c = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$-M bei den verschiedenen Akkumulationsraten angegeben. Mit zunehmender Zahl der Akkumulationsschritte wird das Rauschen geringer. Bei $n > 8$ ist nur noch eine geringe Abnahme des Rauschens zu verzeichnen. Die Abweichung vom $\sqrt{n}$ -Gesetz ist auf eine zu geringe Rechengenauigkeit der verwendeten Software bei der Mittelwertbildung zurückzuführen und stimmt mit der Bestimmung der Abhängigkeit des Dunkelstromrauschens

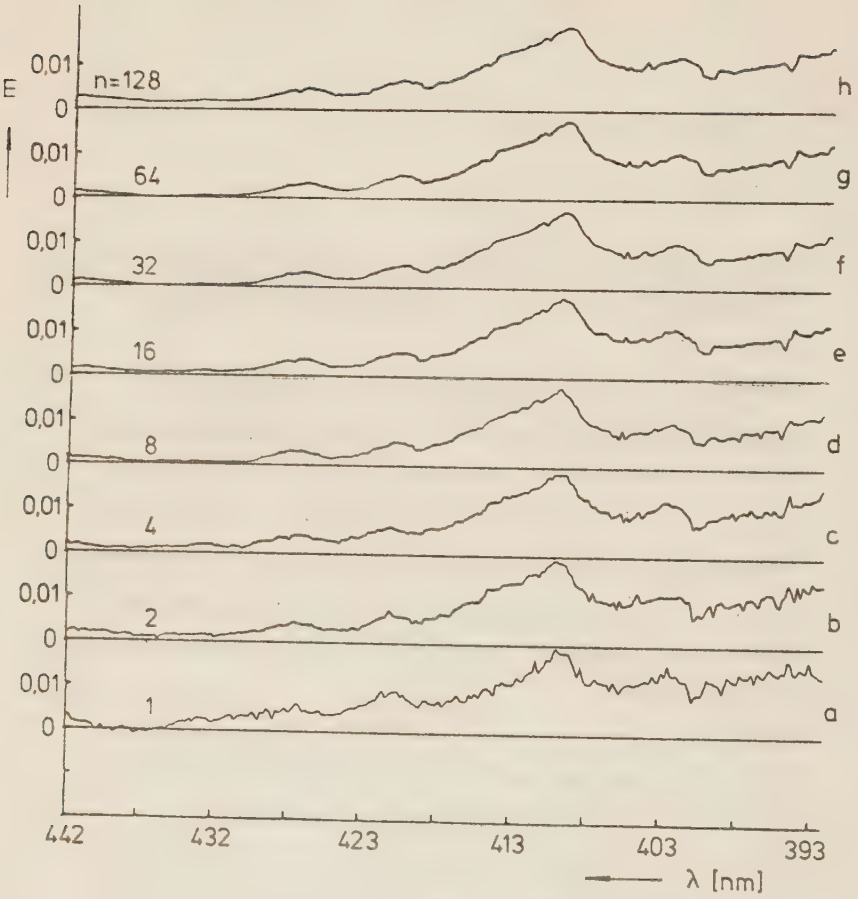


Abb. 5.1 Absorptionsspektrum von Coronen ($c=22\ \mu mol \cdot l^{-1}$) bei verschiedenen Akkumulationsraten (spektrale Spaltbreite 0,94 nm), Kurve d entspricht Abb. 5.2e

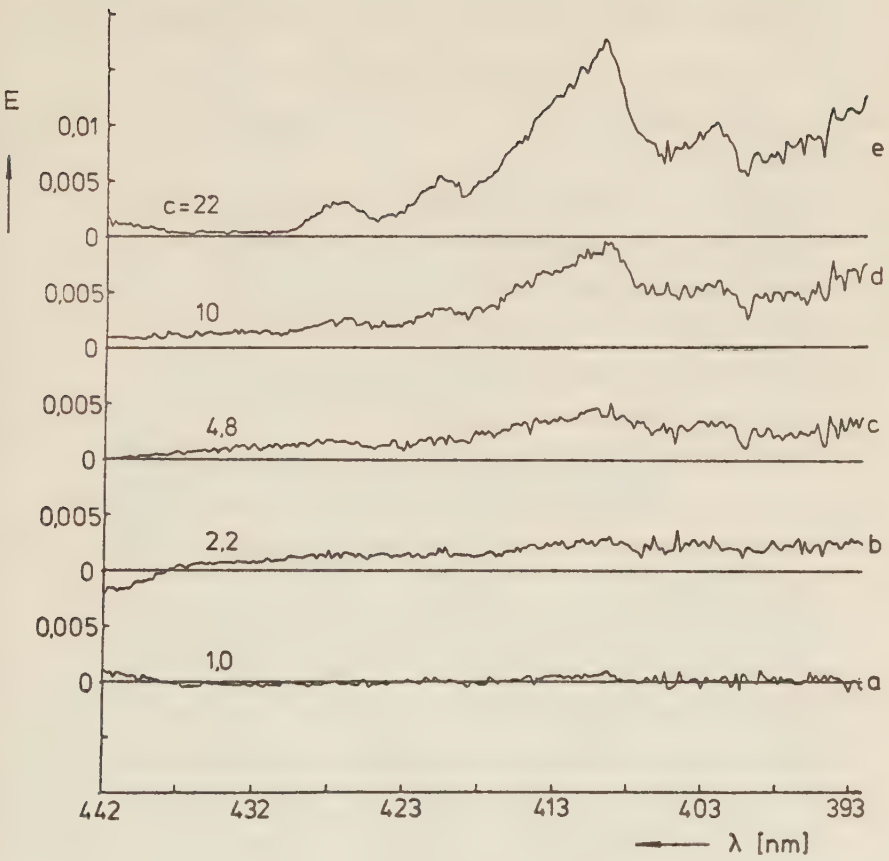


Abb. 5.2 Absorptionsspektrum von Coronen bei verschiedenen Konzentrationen (Akkumulationsrate n=8, spektrale Spaltbreite=0,94 nm, Konzentrationen in $\mu mol \cdot l^{-1}$), Kurve e entspricht Abb. 5.1d

und der relativen Standardabweichung der Extinktion von der Akkumulationsrate überein (siehe Abb. 4.18 und 4.22).

In Abb. 5.2 sind die Absorptionsspektren der unterschiedlich konzentrierten Lösungen (Akkumulationsrate 8) angegeben.

Von jedem der 5x8 Spektren wurden Konzentrationsberechnungen mit zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen durchgeführt (Programm ANND24). Die zur Konzentrationsberechnung erforderlichen Extinktionskoeffizienten wurden durch Messung einer Konzentrationsreihe aus 5 Lösungen im Konzentrationsbereich von $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}33 \cdot 10^{-3}$-M und anschließender Auswertung durch lineare Regression bestimmt. In Abb. 5.3 sind die so erhaltenen Extinktionskoeffizienten des Coronens gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Die Ergebnisse der Konzentrationsberechnungen sind im Anhang in Tabelle A 2 aufgeführt. Eine Zusammenfassung der Sollwertabweichungen ist in Tabelle 5.1 angegeben. Sowohl bei der Auswertung des gesamten Spektralbereiches (392 bis 442 nm) als auch bei der des Absorptionsmaximums (408 bis 412 nm) steigt mit abnehmender Konzentration die Sollwertabweichung. Bei der Auswertung ausschließlich im Bereich der maximalen Absorptionsbande ist die Sollwertabweichung immer kleiner als bei der Auswertung des gesamten Spektrums. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Meßstellen außerhalb des

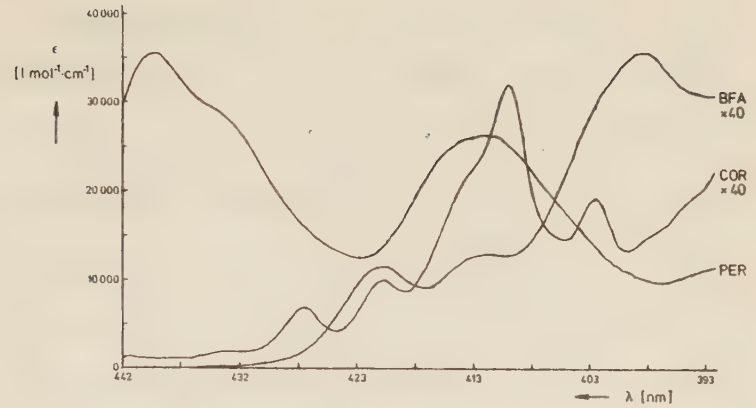


Abb. 5.3
Absorptionsspektrum (Extinktionskoeffizienten) von Coronen, Benzo[g,h,i]fluoranthen und Perylen

n	c=1,0		c=2,2		c=4,8		c=10		c=22	
	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
1	-	-	-	-	-21	44	-17	17	19	1
2	-	-	-	-	-56	-27	2	-22	11	6
4	-	-	-55	-27	- 1	0	38	28	10	5
8	-60	-30	114	68	38	25	23	18	- 5	- 1
16	-	-	64	45	60	42	25	16	1	- 1
32	130	70	186	123	27	21	44	27	- 5	- 2
64	170	110	50	36	6	6	22	14	- 3	- 1
128	70	40	82	59	-17	-10	18	13	13	9

Tabelle 5.1
Relative Sollwertabweichungen bei der Einkomponentenanalyse von Coronen (c in $\mu mol \cdot l^{-1}$)
Δ_1=Relative Sollwertabweichung (Bereich 392...442nm) [%]
Δ_2=Relative Sollwertabweichung (Bereich 408...412nm) [%]

Extinktionsmaximums in dem gleichen Maße zum Rauschen beitragen wie die Meßstellen im Bereich des Extinktionsmaximums, aber weniger Information beinhalten.
Im allgemeinen nimmt bei gleicher Konzentration der Fehler in der Konzentrationsbestimmung mit steigender Zahl der Akkumulationsschritte ab. Dies ist auf eine Zunahme des Signal-Rausch-Verhältnisses zurückzuführen und äußert sich auch in einer Abnahme der Reststreuung.

Bei $c=1\cdot10^{-6}$-M und n=8 beträgt die maximale Extinktion $E_{max}=0,001$. Bei der Aufnahme des Spektrums einer Vergleichsprobe (c=0) beträgt die maximale Extinktion ebenfalls $E_{max}=0,001$,d.h. die Extinktion der Lösung hebt sich nicht aus dem Rauschen hervor. Bei $c=2,2\cdot10^{-6}$-M ist mit $E_{max}=0,003$ die Extinktion größer als das Rauschen. Damit liegt die Nachweisgrenze zwischen $1\cdot10^{-6}$ und $2,2\cdot10^{-6}$-M (bei n=8).

Ein genauerer Wert der Nachweisgrenze wird nach folgendem Verfahren erhalten. Das Spektrum einer Blindprobe wird mehrmals aufgenommen. Von jedem Spektrum wird die scheinbare Konzentration der Komponente mit dem Programm ANND24 berechnet. Aus der Standardabweichung σ der erhaltenen Konzentrationen ist die Nachweisgrenze c_u zugänglich.

$$c_u = 3\sqrt{2}\,\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (5.1)$$

Die Aufnahme des Spektrums von 16 Blindproben als Mittelwert aus je 20 Scans liefert für das Coronen eine Nachweisgrenze $c_u = 8{,}8 \cdot 10^{-7}$-M. Die aus diesem Wert berechneten Nachweisgrenzen bei den in Tabelle A 1 verwendeten Akkumulationsraten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

n	c_u $[\mu mol \cdot l^{-1}]$
1	4,0
2	2,8
4	2,0
8	1,4
16	1,0
32	0,70
64	0,49
128	0,35

Tabelle 5.2 Berechnete Nachweisgrenzen des Coronens bei verschiedenen Akkumulationsraten

Bei Messungen mit einem linearen Photodiodenarray der verwendeten Art ist die Meßzeit unabhängig von der Anzahl der tatsächlich erfaßten Photodioden, da eine konsekutive Abfrage ohne RAM-Zugriff erfolgt. Daher können durch Verringerung der erfaßten Photodiodenanzahl in einer Zeiteinheit nicht mehr Messungen durchgeführt und damit die Nachweisgrenze verbessert

werden. Die Meßzeit kann nur durch Änderung der Integrationszeit verringert werden. Da dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis abnimmt, ist auf diesem Wege ebenfalls keine Verringerung der Nachweisgrenze möglich.

Beim Vergleich der Nachweisgrenzen mit den Konzentrationen der untersuchten Lösungen ist festzustellen, daß die Lösung mit $c=1 \cdot 10^{-6}$-M bis zur Akkumulationsrate n=16 unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Daher betragen die dort auftretenden relativen Sollwertabweichungen weit über 100% und sind daher nicht auswertbar. Auch die Lösung mit $c=2{,}2 \cdot 10^{-6}$-M liegt erst bei $n>4$ oberhalb der Nachweisgrenze.

5.2 Mehrkomponentenanalyse

5.2.1 Bestimmung der Nachweisgrenze

Zur Bestimmung der Nachweisgrenze wurde aus den Spektren von 16 Blindproben (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm, Akkumulationsrate 20) für jede Komponente eines Dreikomponentensystems getrennt mit dem Programm ANND24 die scheinbare Konzentration jeweils einer Komponente berechnet (Einkomponentenanalyse). Aus den Standardabweichungen dieser Konzentrationen wurden nach Gleichung 5.1 die Nachweisgrenzen für Reinlösungen berechnet.
Liegen im Gemisch mehrere Komponenten vor, deren Spektren sich überlappen, so wird dadurch die Nachweisgrenze beeinflußt. Mit zunehmender Überlappung, d.h. abnehmender Selektivität Ξ (siehe unten), wird die Nachweisgrenze größer. Dieses Verhalten berücksichtigt folgender Ansatz :

$$c_{ug} = \frac{c_u}{\Xi} \qquad (5.2)$$

c_u = Nachweisgrenze der Reinsubstanz $[mol \cdot l^{-1}]$
c_{ug} = Nachweisgrenze im Gemisch $[mol \cdot l^{-1}]$

Ist die Mehrkomponentenanalyse für eine betrachtete Komponente selektiv (Ξ=1), so wird gegenüber einer Einkomponentenanalyse die Nachweisgrenze nicht beeinflußt. Ist dagegen die Mehrkomponentenanalyse für diese Komponente vollständig unselektiv (Ξ=0), so geht die Nachweisgrenze gegen Unendlich.

Die nach Gleichung 5.2 berechneten Nachweisgrenzen der Komponenten eines Dreikomponentensystems aus Perylen (PER), Benzo[g,h,i]fluoranthen (BFA) und Coronen (COR) betragen :

$$c_{ug}(BFA) = 1{,}5 \cdot 10^{-6}\text{-M}$$
$$c_{ug}(PER) = 2{,}3 \cdot 10^{-8}\text{-M}$$
$$c_{ug}(COR) = 2{,}3 \cdot 10^{-6}\text{-M}$$

Für ein System aus Anthracen (ANT), Benzo[a]anthracen (BAA) und Dibenzo[a,c]anthracen (DBA) betragen die Nachweisgrenzen im Gemisch der drei Komponenten :

$$c_{ug}(ANT) = 7{,}3 \cdot 10^{-8}\text{-M}$$
$$c_{ug}(BAA) = 2{,}9 \cdot 10^{-7}\text{-M}$$
$$c_{ug}(DBA) = 3{,}1 \cdot 10^{-7}\text{-M}$$

5.2.2 Sollwertabweichungen in Abhängigkeit von den Extinktionsverhältnissen der Komponenten eines Dreikomponentensystems

Am Beispiel des Systems Benzo[g,h,i]fluoranthen, Perylen und Coronen in Benzol soll gezeigt werden, wie die Sollwertabweichungen von den Extinktionsverhältnissen der drei Komponenten abhängen.
Die erforderlichen Extinktionskoeffizienten von Perylen und Benzo[g,h,i]fluoranthen wurden wie beim Coronen durch Messung einer Konzentrationsreihe aus je 5 Lösungen im Konzentrationsbereich von $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ bis $8{,}6 \cdot 10^{-4}$-M (BFA) bzw. $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}4 \cdot 10^{-5}$-M (PER) und anschließender Auswertung durch lineare Regression bestimmt. In Abb. 5.3 sind die so erhaltenen Extinktionskoeffizienten der drei Komponenten gegen die Wellenlänge aufgetragen.
Die Absorptionsspektren von 8 Lösungen mit unterschiedlichen Gehalten der drei Komponenten wurden im Bereich von 392 bis 442 nm (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm, Akkumulationsrate 20) aufgenommen und quantitativ ausgewertet. Die Ergebnisse der Dreikomponentenanalysen (Auswertung des gesamten Spektrums) sind im Anhang in Tabelle A 3 angegeben.
Die Sollwertabweichungen bei ähnlich großen Extinktionen der drei Komponenten sind immer kleiner als 3%. Beim

Benzo[g,h,i]fluoranthen bzw. Perylen beträgt die Abweichung vom Sollwert weniger als 5%, wenn die anderen beiden Komponenten im 10- oder 20-fachen Überschuß (bezogen auf die Extinktionsmaxima) vorliegen. Die Sollwertabweichung der Coronenbestimmung bei entsprechendem Überschuß der anderen Komponenten ist etwa 2- bis 3-mal so groß. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Analyse für das Coronen weniger selektiv als für die beiden anderen Komponenten ist.
Nach Zinn[55] gilt für die Selektivität in einem Zweikomponentensystem :

$$\Xi_{12} = \sqrt{1 - \frac{\left(\sum \epsilon_{k1}\,\epsilon_{k2}\right)^2}{\sum \epsilon_{k1}^2 \sum \epsilon_{k2}^2}} \qquad (5.3)$$

Die Selektivität kann nur Werte zwischen 0 (nicht selektiv) und 1 (vollständig selektiv) annehmen. Die wirksame Selektivität einer Komponente eines Vielkomponentensystems ist das Produkt der Einzelselektivitäten.

$$\Xi_j = \prod_{\substack{q=1 \\ q \neq j}}^{q=n} \Xi_{jq} \qquad (5.4)$$

q=Laufindex der Komponente

n=Komponentenanzahl

Für das hier betrachtete Dreikomponentensystem ergibt die Rechnung :

$\Xi(BFA) = 0,45$

$\Xi(PER) = 0,62$

$\Xi(COR) = 0,38$

Auf Grund der unterschiedlichen Selektivitäten sollten bei Perylen die geringsten, bei Benzo[g,h,i]fluoranthen mittlere und bei Coronen die größten Sollwertabweichungen zu erwarten sein. Dies stimmt mit den in Tabelle A 3 angegebenen Analysenergebnissen überein. Allerdings sind die Sollwertabweichungen beim Perylen nur wenig kleiner als beim Benzo[g,h,i]fluoranthen.

5.2.3 Auswertung von Teilbereichen des Spektrums

Um zu untersuchen, ob durch Auswertung von Teilbereichen der Spektren eine Verringerung der Sollwertabweichungen zu erzielen ist, wurden die in Tabelle A 3 angegebenen Spektren 5 bis 8 in fortlaufende, jeweils 10 nm breite Spektralbereiche unterteilt und quantitativ ausgewertet. Außerdem wurde eine Rechnung, bei der nur je 4 nm des Spektrums im Bereich des Absorptionsmaximums jeder Komponente ausgewertet wurde, durchgeführt. Die bei

diesen Rechnungen erhaltenen Sollwertabweichungen sind im Anhang in Tabelle A 4 angegeben.
In Tabelle 5.3 sind die wirksamen Selektivitäten nach Gleichung 5.4 der Komponenten bei der Auswertung von Teilbereichen der Spektren aufgeführt.

Auswerte-bereich λ [nm]	Ξ(BFA)	Ξ(PER)	Ξ(COR)
432...442	0,09	0,12	0,05
422...432	0,51	0,43	0,33
413...423	0,08	0,04	0,05
403...413	0,21	0,07	0,08
393...403	0,03	0,02	0,02
436...440 408...412 397...401	0,59	0,68	0,50

Tabelle 5.3
Wirksame Selektivitäten der Komponenten des Systems Benzo[g,h,i]fluoranthen, Perylen und Coronen in verschiedenen Spektralbereichen

Werden nur die Extinktionsmaxima der drei Komponenten berücksichtigt, so sind die wirksamen Selektivitäten größer als bei der Betrachtung des gesamten Spektralbereiches. Dies ist darauf zurückzuführen, daß im Bereich der Extinktionsmaxima die Unterschiede

zwischen den Spektren der drei Komponenten besonders groß sind. Geringere Unterschiede zwischen den Spektren führen in den jeweils 10 nm breiten Einzelbereichen zu kleineren Selektivitäten. Eine Ausnahme bildet der Bereich von 422 bis 432 nm, in dem die Selektivitäten auf Grund der großen Unterschiede zwischen den Spektren ähnlich wie im gesamten Spektralbereich (393 bis 442 nm) sind.
Die in Tabelle A 4 aufgeführten relativen Sollwertabweichungen stehen nicht im Widerspruch zu den wirksamen Selektivitäten. Die Ergebnisse sind nicht aussagekräftig (zu geringe Zahl der Experimente, die Extinktionskoeffizienten gehen über mehrere Größenordnungen), um eine Beziehung zwischen der Selektivität und der Streuung der Ergebnisse aufzustellen.
Weisen die drei Komponenten ähnliche Einzelextinktionen auf (Probe 5), so verändern sich die Sollwertabweichungen mit Ausnahme der Auswertung des Spektralbereiches von 432 bis 442 nm, in dem die Extinktionskoeffizienten von Benzo[g,h,i]fluoranthen gegen Null gehen, durch die Verringerung des Spektralbereiches von 50 auf 10 nm nicht wesentlich. Anders liegen die Verhältnisse, wenn zwei Komponenten im 10- oder 20-fachen Überschuß vorliegen (Proben 6 bis 8). Die Komponente mit der geringeren Einzelextinktion weist unabhängig von der wirksamen Selektivität im allgemeinen eine viel größere Sollwertabweichung als bei der Auswertung des gesamten Spektrums auf, während die Abweichungen der anderen Komponenten kaum beeinflußt werden.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei einer Verringerung der Meßstellenanzahl der bei der Rechnung durchgeführte Fehlerausgleich (durch Überbestimmung des Gleichungssystems) nicht mehr so wirksam ist. Zufällige Fehler einzelner Meßstellen (Rauschen) wirken sich besonders auf die relative Sollwertabweichung der Komponente mit der geringeren Einzelextinktion aus.

5.2.- Eichung mit Gemischen

Um zu untersuchen, ob bei einer Eichung mit Gemischen gegenüber der Eichung mit Reinkomponenten eine Verringerung (Verbesserung) der Sollwertabweichungen auftritt, wurden die Spektren von jeweils 4 der 8 in Tabelle A 3 angegebenen Lösungen zur Eichung der anderen 4 herangezogen. Die Konzentrationsberechnungen erfolgten durch Auswertung des gesamten Spektrums (393 bis 442 nm).
Um die bei unterschiedlichen Eichungen auftretenden Sollwertabweichungen besser vergleichen zu können, wird ähnlich einer Standardabweichung eine Sollwertabweichung je Probe S_p (in $mol \cdot l^{-1}$) gebildet.

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum (c_s - c_i)^2}{n}} \qquad (5.5)$$

c_s = vorgegebene Konzentration [M]

c_i = berechnete Konzentration [M]

n = Anzahl der Komponenten

Aus allen Sollwertabweichungen der Proben wird eine Gesamtsollwertabweichung S_g berechnet.

$$S_g = \frac{\sum S_p}{N} \qquad (5.6)$$

N = Anzahl der Proben

Im Anhang sind in Tabelle A 5 neben den relativen Sollwertabweichungen die Sollwertabweichungen der Proben und die Gesamtsollwertabweichungen für den Fall der Eichung mit reinen Komponenten und für die Eichung mit Gemischen angegeben.

Sowohl bei der Analyse der Proben 1 bis 4, als auch der 5 bis 8 ist die Gesamtsollwertabweichung bei der Eichung mit Gemischen etwas kleiner als bei der Eichung mit Reinkomponenten, d.h. durch die Eichung mit Gemischen werden die systematischen Abweichungen verringert (die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander werden berücksichtigt). Allerdings ist die Verringerung der Sollwertabweichungen so

gering, daß sie erst bei der Berechnung der Gesamtsollwertabweichung zu erkennen ist.
Die relativen Sollwertabweichungen des Coronens werden durch die Eichung mit Gemischen im allgemeinen geringer, während die des Perylens zunehmen. Beim Benzo[g,h,i]fluoranthen werden die Sollwertabweichungen durch die Eichung mit Gemischen gegenüber der mit Reinkomponenten kaum beeinflußt.

5.2.5 Sollwertabweichungen bei Variation der Konzentration einer Komponente

Es wurden die Spektren von 11 Lösungen mit konstanten Konzentrationen an Benzo[g,h,i]fluoranthen ($c=4,27 \cdot 10^{-4}$-M) und Perylen ($c=9,22 \cdot 10^{-6}$-M) bei Variation der Coronenkonzentration aufgenommen (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm, Akkumulationsrate 20).
Die Coronenkonzentration wurde im Bereich von $3,7 \cdot 10^{-7}$ bis $3,2 \cdot 10^{-4}$-M variiert.
Die Spektren sind in Abb. 5.4 dargestellt.
Die Sollwertabweichungen sowie die Konzentrationen an Coronen sind im Anhang in Tabelle A 6 angegeben (Auswertung des gesamten Spektrums, Eichung mit Reinkomponenten).

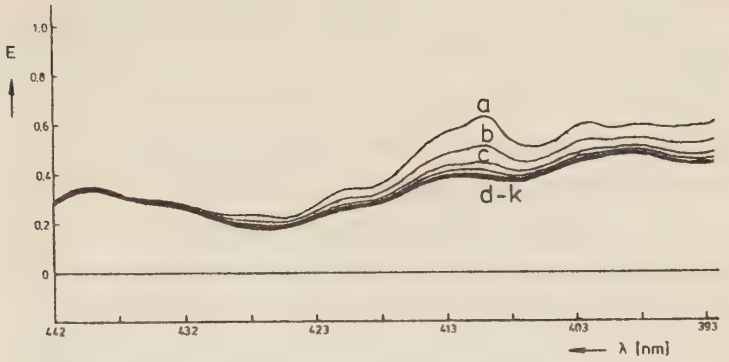


Abb. 5.4
Absorptionsspektren von 11 Lösungen mit
c(BFA) = 427 $\mu mol \cdot l^{-1}$, c(PER) = 9,22 $\mu mol \cdot l^{-1}$
Parameter : c(COR) a = 318,7 $\mu mol \cdot l^{-1}$
b = 159,4 $\mu mol \cdot l^{-1}$
c = 79,7 $\mu mol \cdot l^{-1}$
d-k = 39,8...0,37 $\mu mol \cdot l^{-1}$

Die Abhängigkeit der Sollwertabweichung des Coronens von der Coronenkonzentration ist in Abb. 5.5 dargestellt.
Mit abnehmender Coronenkonzentration wird dessen Sollwertabweichung größer. Bis zu einer Konzentration von etwa $2 \cdot 10^{-5}$-M ist sie kleiner als 5%. Bei noch kleineren Coronenkonzentrationen wird die Sollwertabweichung schnell größer und steigt bei Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze ($c_u = 2 \cdot 10^{-6}$-M) auf bis zu 45% an.

Auffallend ist, daß bei der Berechnung der Coronenkonzentrationen systematisch zu kleine Werte erhalten wurden. Dieser Effekt trat bei der Untersuchung anderer Testlösungen nicht auf (siehe Tabelle A 1 und A 2). Die Sollwertabweichung beim Benzo[g,h,i]fluoranthen ist von der Coronenkonzentration unabhängig und beträgt systematisch ca. +1% (systematischer Fehler in der Verdünnungsreihe). Mit steigender Coronenkonzentration nimmt die Sollwertabweichung beim Perylen von etwa 1,5 auf bis zu 5% zu. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den oben aufgeführten Selektivitäten. Danach sollte die Bestimmung des Perylens von der Anwesenheit der beiden anderen Komponenten unabhängiger sein als die des Benzo[g,h,i]fluoranthens.

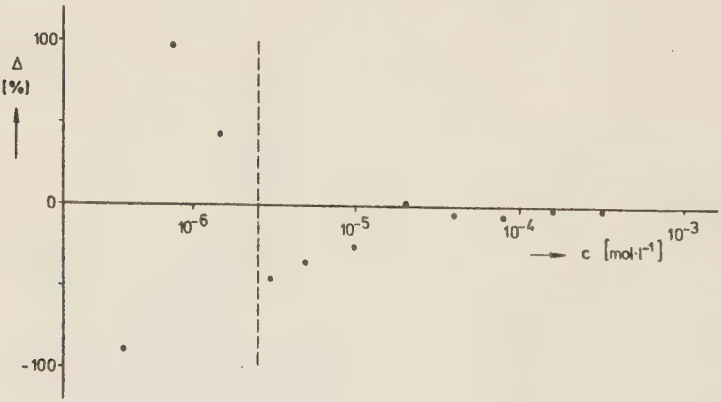


Abb. 5.5 Relative Sollwertabweichungen Δ des Coronens in Abhängigkeit von der Konzentration an Coronen (Konzentrationen an Perylen und Benzo[g,h,i]fluoranthen konstant)

— — — Nachweisgrenze des Coronens im Gemisch

6 Quantitative Analyse dynamischer Systeme

Bei der Mehrkomponentenanalyse muß die Extinktion bei mindestens so vielen verschiedenen Meßpunkten bestimmt werden, wie absorbierende Komponenten vorhanden sind, damit das Gleichungssystem bei der Konzentrationsberechnung lösbar ist. Um einen Fehlerausgleich durchführen zu können, muß die Meßstellenanzahl größer sein (überbestimmtes System). Sollen bei der Mehrkomponentenanalyse dynamischer Systeme die zu jedem Zeitpunkt vorliegenden aktuellen Konzentrationen der Komponenten bestimmt werden, so ist es erforderlich, die Extinktionen bei allen betrachteten Wellenlängen gleichzeitig zu bestimmen, damit keine Konzentrationsänderungen der zu untersuchenden Probe während der Aufnahme eines Spektrums auftreten. In der Praxis bedeutet dies, daß die Aufnahme eines Spektrums schnell im Vergleich zu der zeitlichen Änderung der Probe sein muß. Sind, wie z.B. nach einer chromatographischen Trennung, nur die Gesamtmengen der Komponenten zu bestimmen, so ist eine simultane Registrierung der Extinktionen bei allen Meßstellen nicht erforderlich[30,46].

Bei konventionellen Spektrometern werden die einzelnen Wellenlängen im Monochromator der Reihe nach angefahren, d.h. zu einem Zeitpunkt ist immer nur die Extinktion bei

einer Wellenlänge zugänglich. Nur bei Mehrwellenlängenspektrometern, wie z.B. Bichromatoren, kann die Extinktion bei mehreren Wellenlängen gleichzeitig bestimmt werden. Durch die begrenzte Scangeschwindigkeit der Mechanik sind zur Registrierung eines Satzes von Meßwerten Zeiten in der Größenordnung von Sekunden[30,46] erforderlich. Um etwa zwei Größenordnungen schneller erfolgt die Meßwerterfassung mit Spektrometern, bei denen durch ein rotierendes oder schwingendes Spiegelsystem die Strahlung bei den einzelnen Wellenlängen rasch nacheinander auf dem Detektor abgebildet wird.
Bei dem hier verwendeten Spektrometer mit einem Photodiodenarray sind zur Aufnahme eines Spektrums keine mechanischen Bewegungen erforderlich. Der minimale Zeitbedarf wird hier durch die Auslesefrequenz des Photodiodenarrays bestimmt und beträgt 44,8 ms. Durch Verwendung eines schnelleren A/D-Wandlers und eines schnelleren Rechners könnte diese Zeit noch reduziert werden. Auf Grund der hohen Auslesegeschwindigkeit können relativ schnelle zeitliche Änderungen einer Probe verfolgt werden. In den folgenden Abschnitten werden exemplarisch zwei Beispiele für die spektroskopische Untersuchung zeitlich veränderlicher Systeme angegeben. Im 1. Beispiel wird qualitativ der kinetische Verlauf einer chemischen Reaktion verfolgt. Im 2. Beispiel wird die Meßanordnung als Detektorsystem in der Flüssigkeitschromatographie eingesetzt.

6.1 Die Landoldt-Reaktion

In saurer Lösung erfolgt bei der Reaktion zwischen Jodat- und Sulfitionen nach einer gewissen Zeit die Ausscheidung von elementarem Jod. Den Grund für das verzögerte Auftreten des Jods hat Landoldt[34] bereits 1886 angegeben. Er ist darin zu suchen, daß das JO_3^- zunächst langsam mit dem SO_3^{2-} unter der Bildung von J^- reagiert.

$$JO_3^- + 3\ SO_3^{2-} \longrightarrow J^- + 3\ SO_4^{2-} \qquad (6.1)$$

Das entstandene J^- wird durch überschüssiges JO_3^- zum Jod oxidiert, das seinerseits durch SO_3^{2-} wieder zum J^- reduziert wird.

$$JO_3^- + 5\ J^- + 6\ H^+ \longrightarrow 3\ J_2 + 3\ H_2O \qquad (6.2)$$

$$J_2 + SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\ J^- + SO_4^{2-} + 2\ H^+ \qquad (6.3)$$

Reaktion 6.3 läuft schneller als 6.2 ab. Daher kommt es erst zur Jodausscheidung, wenn das gesamte SO_3^{2-} oxidiert worden ist.
Daß die Landoldt-Reaktion im Sinne dieser Gleichungen verläuft, wurde durch die kinetischen Untersuchungen der Reaktion von Eggert[15] und Skrabal[45] bewiesen.

Die Kinetik der Reaktion 6.2 wurde schon vorher von Dushman[14] untersucht.

Bei Ersatz des SO_3^{2-} durch andere Reduktionsmittel werden Reaktionen erhalten[16,17], die einen ähnlichen Charakter wie die Landoldt-Reaktion haben, d.h. bei denen die Jodausscheidung mit zeitlicher Verzögerung auftritt.

Hier soll die Reaktion von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mit JO_3^- als Demonstrationsbeispiel für die Verfolgung der Kinetik einer chemischen Reaktion mit dem Spektrometer mit linearem Photodiodenarray dienen*.

Es laufen folgende Reaktionen ab :

$$JO_3^- + 6[Fe(CN)_6]^{4-} + 6\,H^+ \longrightarrow J^- + 6[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\,H_2O \qquad (6.4)$$

$$JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,J_2 + 3\,H_2O \qquad (6.5)$$

$$J_2 + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow 2\,J^- + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \qquad (6.6)$$

Der grundlegende Unterschied zur Landoldt-Reaktion besteht darin, daß vor der vollständigen Oxidation

*) Zur Kinetik der Reaktionen des Landoldt-Typs liegen schon viele Untersuchungen[14-17,45] vor. Hier wird auf eine quantitative Auswertung verzichtet.

des $[Fe(CN)_6]^{4-}$ bereits Jod ausgeschieden wird. Mit der Abnahme an $[Fe(CN)_6]^{4-}$ wird die Reaktion 6.6 langsamer, während mit zunehmender Bildung von J^- die Reaktion 6.5 schneller wird. Sind die Geschwindigkeiten dieser beiden Reaktionen vergleichbar, so beginnt die Jodausscheidung.

Um den Reaktionsablauf darstellen zu können, wurden von Reaktionsgemischen mit unterschiedlichen Gehalten an JO_3^- und konstanten Konzentrationen der anderen Reaktionspartner Absorptionsspektren (Integrationszeit 44,8 ms, Akkumulationsrate 4) im Wellenlängenbereich von 403 bis 675 nm in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgenommen. In Abb. 6.1 sind die Absorptionsspektren eines Reaktionsansatzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Um die Bildung des Jods besser verfolgen zu können, wurde jedem Ansatz Stärkelösung zugesetzt. Das erste Spektrum wurde 15 s nach dem Reaktionsbeginn, alle anderen Spektren je nach Reaktionsansatz nach jeweils 10 bis 60 s (im Beispiel der Abb. 6.1 alle 60 s) aufgenommen.

Im untersuchten Spektralbereich absorbiert das entstehende $[Fe(CN)_6]^{3-}$ zwischen 403 nm (kurzwellige Grenze des Meßbereichs) und 485 nm. Der sich bildende Jod-Stärke-Komplex absorbiert im gesamten erfaßten Spektralbereich mit einem Maximum bei 630 nm. Die im UV-Bereich liegende

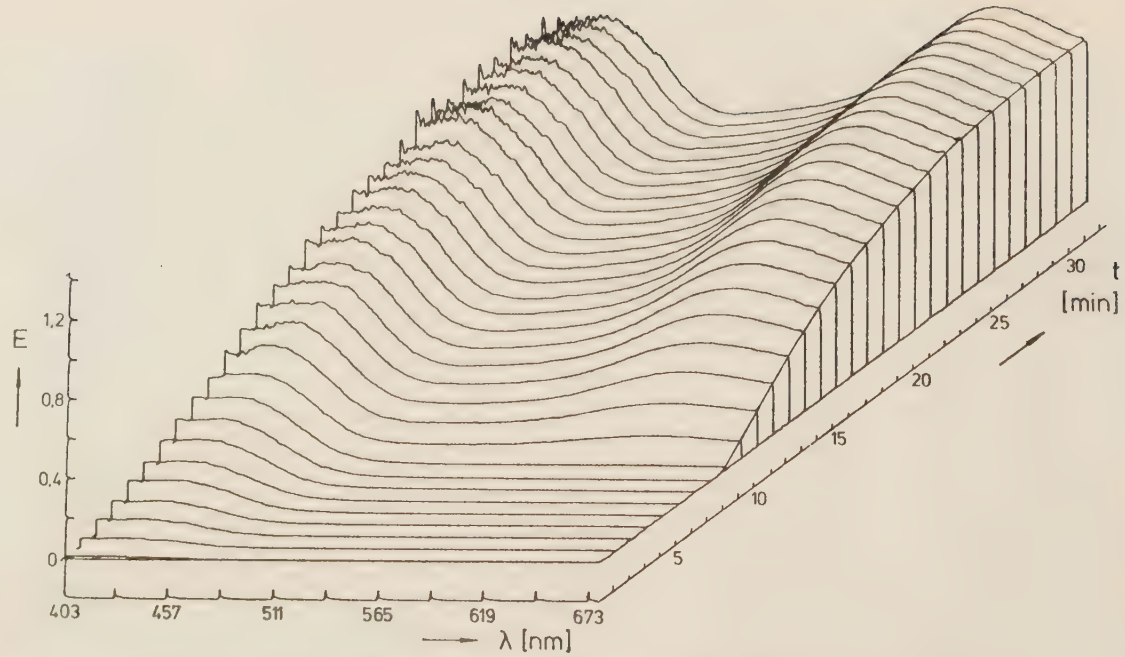


Abb. 6.1 Absorptionsspektren bei der Reaktion von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mit JO_3^- in Abhängigkeit von der Reaktionszeit
Reaktionsansatz : $1{,}67 \cdot 10^{-2}$-M H_2SO_4, $3{,}33 \cdot 10^{-4}$-M KJO_3,
$6{,}67 \cdot 10^{-4}$-M $K_4[Fe(CN)_6]$, 833 mg/l Stärke

Absorption des $[Fe(CN)_6]^{4-}$ konnte wegen des begrenzten Spektralbereiches nicht beobachtet werden. In Abb. 6.2 sind die Extinktionen bei 403 nm ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) und 675 nm (Jod-Stärke-Komplex) gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Mit Beginn der Reaktion setzt die Bildung des $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ein, während die Jodausscheidung bei dem aufgeführten Reaktionsansatz erst nach ca. 7 min beginnt.

In Abb. 6.3 ist die Zeit zwischen dem Reaktionsbeginn und der ersten Jodausscheidung ΔT gegen die Anfangskonzentration an JO_3^- aufgetragen. $1/\Delta T$ ist proportional der Anfangskonzentration an JO_3^-. Es gilt :

$$\Delta T = k \frac{1}{c_o(JO_3^-)} \qquad (6.7)$$

Die durchgezogene Kurve in Abb. 6.3 wurde für $k = 0{,}168\ s \cdot mol \cdot l^{-1}$ berechnet und beschreibt gut die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Zeitpunktes der ersten Jodabscheidung von der Anfangskonzentration an JO_3^-.

Es ist möglich, die Absorptionsspektren durch Zweikomponentenanalysen quantitativ auszuwerten und damit die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 6.4 bis 6.6 zu bestimmen. Im vorliegenden Fall besteht die Schwierigkeit, daß der Jod-Stärke-Komplex sich nicht stöchiometrisch definiert bildet[9] und für ihn daher keine allgemein gültigen Extinktionskoeffizienten bestimmbar sind.

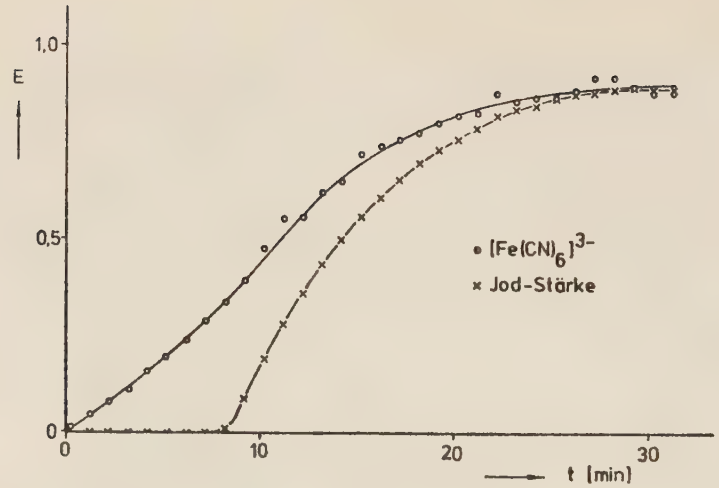


Abb. 6.2 Parameterschnitte aus den Spektren von Abb. 6.1

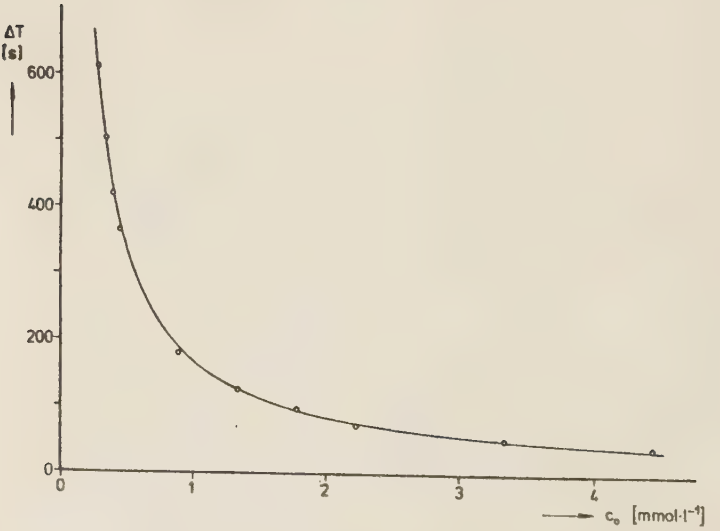


Abb. 6.3 Abhängigkeit der Reaktionszeit bis zur ersten Jodausscheidung von der Anfangskonzentration an JO_3^-

6.2 Analyse säulenchromatographischer Eluate

Bei der quantitativen Bestimmung mehrerer Komponenten in Gemischen gibt es mehrere Möglichkeiten :

1. Isolierung und Einzelbestimmung der Komponenten
2. Trennung des Gemisches in Fraktionen mit wenigen Komponenten und Mehrkomponentenanalyse der Fraktionen
3. Vollständige Trennung des Gemisches und kontinuierliche Analyse
4. Unvollständige Trennung des Gemisches und kontinuierliche Analyse
5. Bestimmung aller Komponenten im Gemisch

Die quantitative Bestimmung einer von allen Begleitkomponenten isolierten Substanz ist im allgemeinen problemlos. Die absorptionsspektrometrische quantitative Simultanbestimmung mehrerer Substanzen in einem Gemisch ist auf Proben mit einer geringen Komponentenanzahl beschränkt. Bei Proben mit einer hohen Komponentenanzahl ist eine Trennung des Gemisches erforderlich. Das Trennverfahren richtet sich nach der Art der zu trennenden Substanzen. Für polycyclische Aromaten werden heute im allgemeinen die verschiedenen chromatographischen Verfahren, insbesondere die Flüssigkeits- und Hochdruckflüssigkeitschromatographie, herangezogen.

Eine gute oder vollständige chromatographische Trennung eines Gemisches erfordert einen hohen experimentellen und zeitlichen Arbeitsaufwand. Der Aufwand wird erheblich verringert, wenn es nicht nötig ist,das Gemisch vollständig aufzutrennen und durch kontinuierliche Mehrkomponentenanalyse des Eluats alle Komponenten der ursprünglichen Probe quantitativ zu bestimmen sind.

In den folgenden Abschnitten werden die Fälle 3 und 4 behandelt. Es wird untersucht, wie sicher mit dem linearen Photodiodenarray die kontinuierliche Bestimmung der drei Komponenten eines Modedellsystems aus Anthracen (ANT), Benzo[a]anthracen (BAA) und Dibenzo[a,c]-anthracen (DBA) in i-Octan nach vollständiger und unvollständiger flüssigkeitschromatographischer Trennung möglich ist.

In Abb. 6.4 ist der Aufbau* der flüssigkeitschromatographischen Trennanordnung schematisch dargestellt. Die Probenaufgabe erfolgte mit einer Spritze. Die Durchflußgeschwindigkeit wird bei jeder Analyse durch Volumenmessung des Eluates bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeit kann mit Hilfe einer regulierbaren

*) Bei allen Messungen wurde die Halogenlampe mit Quarzkolben und der Gitterpolychromator mit der Filterkombination aus dem Filter UG 11 und einer $CuSO_4$-Lösung zur Reduzierung der Fehlstrahlung benutzt.

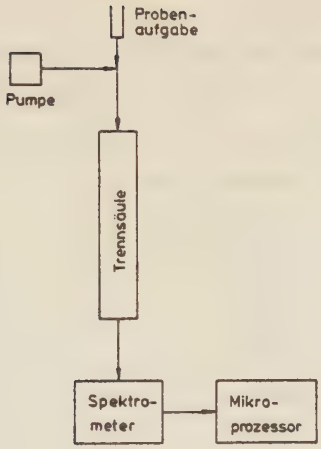


Abb. 6.4 Blockschema der flüssigkeitschromatographischen Trenn- und Meßanordnung

Schlauchquetschpumpe* eingestellt werden. Als Küvette wird eine zylindrische Durchflußküvette** aus Quarz mit 71 µl Kammervolumen (3mm Ø, d=10mm) benutzt.

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurden die Absorptionsspektren (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm, Akkumulationsrate 10) von je 7 Lösungen der drei Substanzen in i-Octan im Konzentrationsbereich von $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ bis $2{,}0 \cdot 10^{-4}$-M von 333 bis 383 nm aufgenommen. Durch lineare Regression wurden die Extinktionskoeffizienten bei den einzelnen

*) Miniplus II,Gilson, Villiers, Frankreich

**) Hellma GmbH + Co, Glastechnische-Optische-Werkstätten, Müllheim/Baden, Nr. 178.10-QS

Wellenlängen berechnet. In Abb. 6.5 sind die Spektren aufgetragen. Für die Komponenten dieses Modellsystems liefert die Rechnung nach den Gleichungen 5.3 und 5.4 folgende wirksame Selektivitäten :

$$\Xi(\mathrm{ANT}) = 0{,}45$$
$$\Xi(\mathrm{BAA}) = 0{,}28$$
$$\Xi(\mathrm{DBA}) = 0{,}34$$

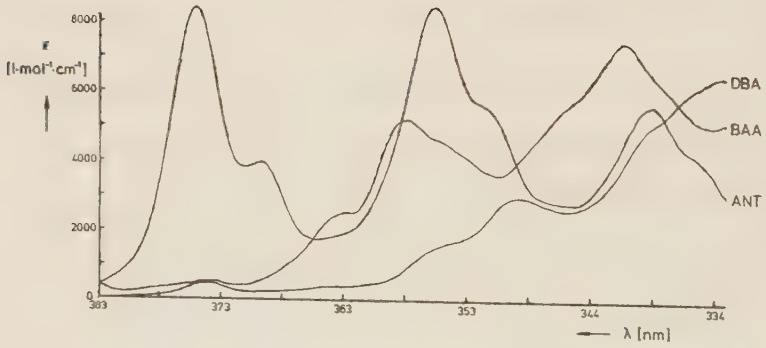


Abb. 6.5
Spektren (Extinktionskoeffizienten) von Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen

6.2.1 Mehrkomponentenanalyse bei vollständiger Trennung der Komponenten

0,5 ml einer Lösung mit je etwa 0,17 µmol an Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen wurden auf die Trennsäule* (10mm Ø, l=240mm) aufgetragen und mit 0,5 ml i-Octan gespült. Anschließend wurde sofort durch Einschalten der Pumpe der Lauf gestartet (Durchfluß-geschwindigkeit 6,5 $ml \cdot min^{-1}$). Als Laufmittel wurde i-Octan benutzt. Nach ca. 5 s wurde als Mittelwert aus 10 Scans das Referenzspektrum (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm) registriert. 120 s nach dem Start wurde das erste, alle anderen Spektren nach jeweils weiteren 10 s aufgenommen (unter den gleichen Bedingungen wie das Referenzspektrum).
Während der Aufnahme des Referenzspektrums wurde noch eine sehr geringe Substanzmenge von der vorangegangenen Trennung eluiert. Daher wurden für einen Teil der Meß-stellen zu Zeiten, in denen keine Substanz eluiert wurde, Extinktionen von -0,001 registriert. Während des Laufs konnte keine merkliche Drift des Referenz-spektrums festgestellt werden.

*) Fertigsäule Kieselgel 60, Größe A, E. Merck, Darmstadt

In Abb. 6.6 sind in einer dreidimensionalen Darstellung die Absorptionsspektren gegen die Zeit aufgetragen. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die drei Komponenten des Gemisches vollständig voneinander getrennt sind. Die Komponenten werden in der Reihenfolge Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen aus der Trennsäule eluiert. Die maximalen Extinktionen betragen :

$$E_{max}(ANT) = 0{,}135$$
$$E_{max}(BAA) = 0{,}071$$
$$E_{max}(DBA) = 0{,}038$$

Die geringen Extinktionen werden durch hohe Retentionszeiten bedingt, die starke Peakverbreiterungen auf Grund von Diffusion hervorrufen.

Jedes der 198 registrierten Spektren wurde mit Hilfe des Programms ANND24 (Auswertung des gesamten Spektralbereiches) über eine Dreikomponentenanalyse quantitativ ausgewertet*. In Abb. 6.7 sind die über die Dreikomponentenanalyse erhaltenen Konzentrationen der einzelnen Komponenten gegen die Zeit aufgetragen**. Wie schon aus

*) Die Einkomponentenanalyse jeder Komponente ergab im Vergleich zur Dreikomponentenanalyse bei gleicher Reststreuung maximale Konzentrationsabweichungen von 1%.

**) Die Abweichungen der Nullwerte der drei Komponenten von Null sind so gering, daß sie bei dem Format der Abb. 6.7 nicht darstellbar sind. Daher war es nicht erforderlich, für die einzelnen Komponenten unterschiedliche Symbole zu benutzen.

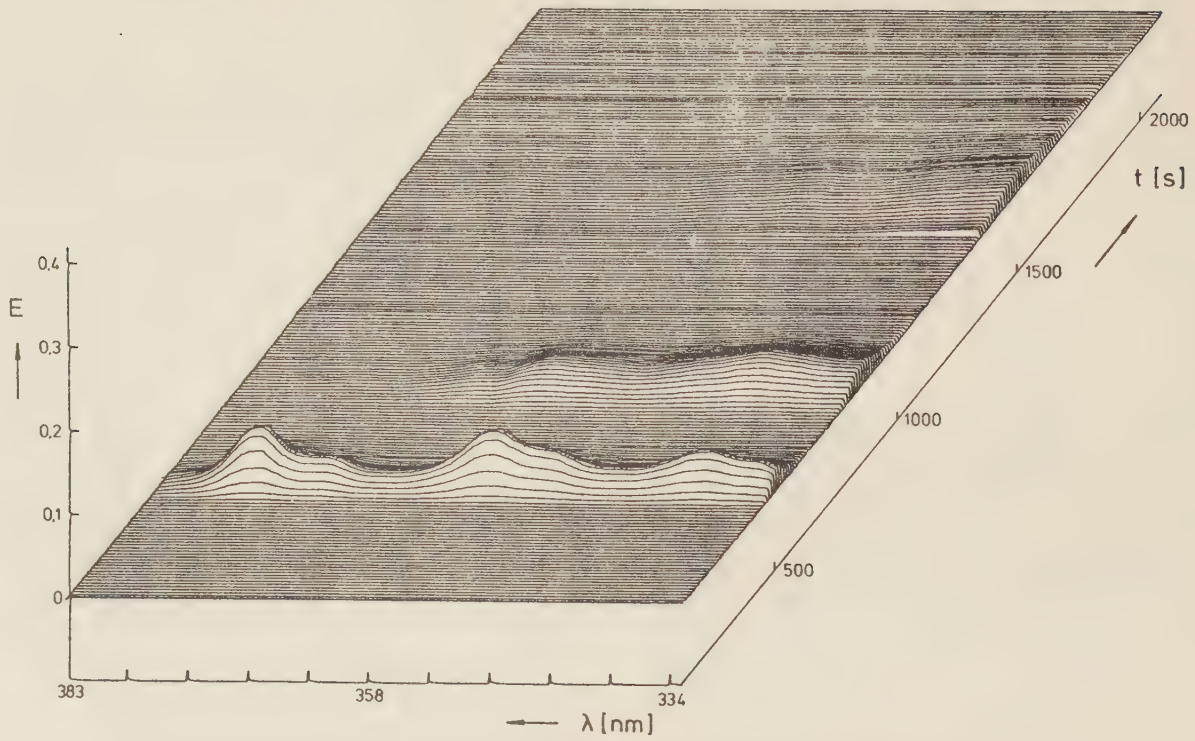


Abb. 6.6 Dreidimensionale Darstellung der flüssigkeitschromatographischen Trennung eines Gemisches aus 0,167 µmol Anthracen, 0,167 µmol Benzo[a]anthracen und 0,184 µmol Dibenzo[a,c]anthracen

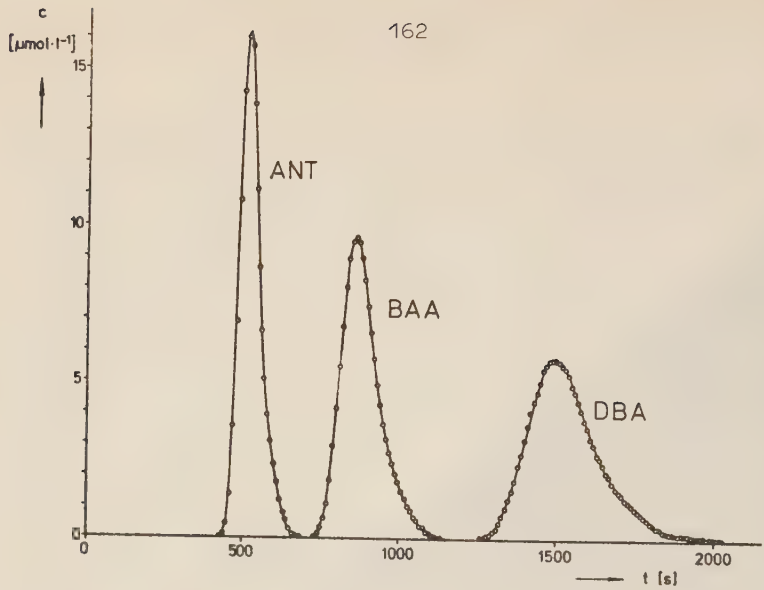


Abb. 6.7 Ergebnisse der Konzentrationsberechnungen aus den Spektren der Trennung eines Gemisches aus Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen

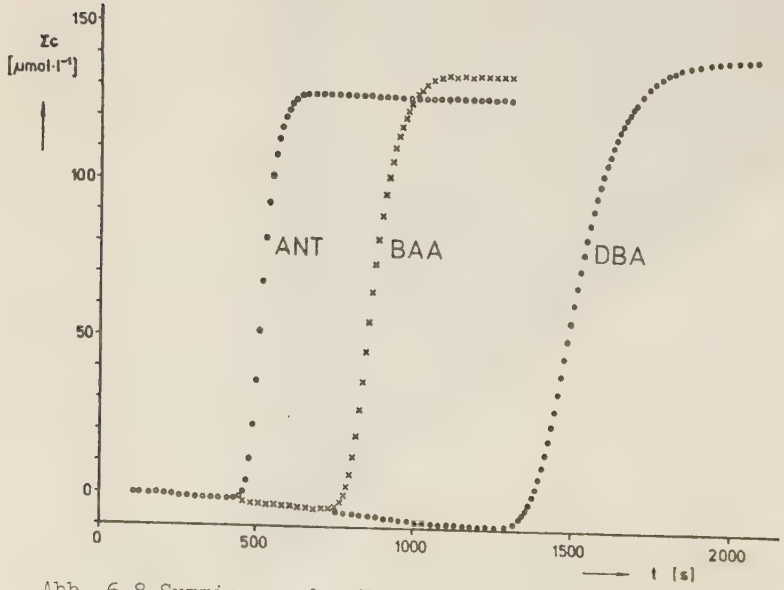


Abb. 6.8 Summierung der Konzentrationen aus Abb. 6.7

den Spektren ersichtlich, sind die Komponenten vollständig voneinander getrennt.
In Abb. 6.8 sind die Konzentrationssummen der einzelnen Komponenten über die Spektren gegen die Zeit aufgetragen. Die quantitative Auswertung der Spektren ergab auf Grund des fehlerhaften Referenzspektrums für momentan nicht vorhandene Komponenten im allgemeinen geringe negative Konzentrationen (unterhalb der Nachweisgrenze). Daher weisen die nicht korrigierten Konzentrationssummen vor Auftreten der entsprechenden Komponente negative Werte auf. Die Ergebnisse der Auswertung der Konzentrationssummen nach Gleichung 3.10 sind im Anhang in Tabelle A 7 angegeben. Von allen drei Komponenten werden systematisch etwa 13% zu wenig gefunden.
Die Fehler des Referenzspektrums äußern sich in einer etwa konstant bleibenden Drift der Konzentrationssummen. Werden die Konzentrationen vor der Summierung entsprechend korrigiert, so ergibt sich der in Abb. 6.9 dargestellte Verlauf. Die Ergebnisse der Auswertung dieser Kurven nach Gleichung 3.10 sind ebenfalls in Tabelle A 7 angegeben. Durch die Berücksichtigung der Drift kann die relative Sollwertabweichung jeder Komponente um etwa 3 bis 5% verringert werden.
Neben der beschriebenen differentiellen Auswertung (Gleichung 3.10) ist auch eine integrale möglich. Die Grundlage dieser Methode besteht darin, daß in das Gleichungssystem 3.6 die Extinktionen eingesetzt werden, welche die Ausgangslösung aufweist,

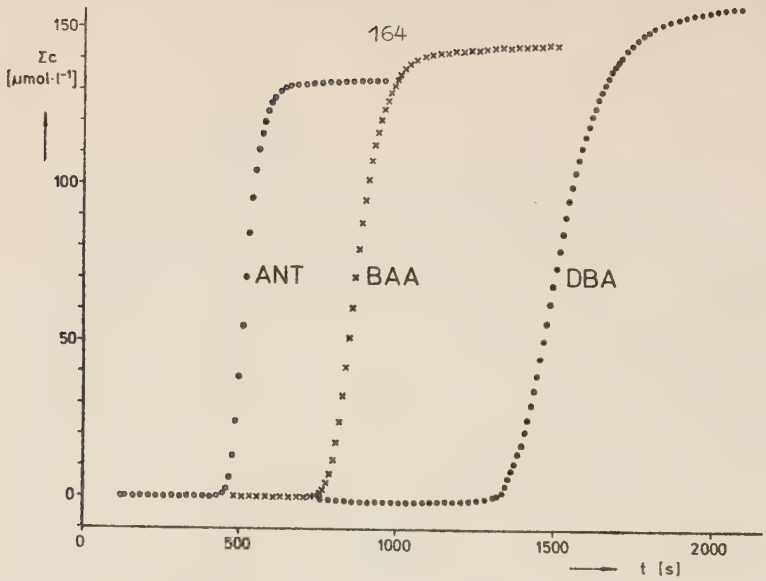


Abb. 6.9 Summierung der Konzentrationen aus Abb. 6.7 unter Berücksichtigung der Konzentrationsdrift

also die Extinktionen der eingespritzten Lösung bei den einzelnen Wellenlängen. Nach Klukas[30] sind die Extinktionen der Ausgangslösung $E_A(\lambda)$ aus der kontinuierlichen Messung der Extinktionen des Eluates $E(\lambda)$ zugänglich.

$$E_A(\lambda) = \frac{\dot{V}}{V_A}\Delta t \sum_j E(\lambda) \qquad \left(j=1,2,\ldots w;\ w=\frac{t_e-t_a}{\Delta t} \right) \quad (6.8)$$

$\dot{V}$ = Durchflußgeschwindigkeit $[l \cdot min^{-1}]$

V_A = Einspritzvolumen [l]

Δt = Zeitintervall zwischen der Aufnahme zweier Spektren [min]

$E_A(\lambda)$ = Extinktion der Ausgangslösung

$E(\lambda)$ = aktuelle Extinktion des Eluates

Mit $E_A(\lambda)$ können durch Lösung des Gleichungssystems 3.6 die Konzentrationen und mit V_A daraus die Mengen der einzelnen Komponenten in der Ausgangslösung gerechnet werden.

Die Ergebnisse der Auswertung nach dem integralen Verfahren ohne bzw. mit Berücksichtigung des Fehlers des Referenzspektrums sind im Anhang in Tabelle A 7 aufgeführt. Die Sollwertabweichungen der nach dem differentiellen und integralen Verfahren erhaltenen Analysenergebnisse unterscheiden sich um etwa 2% voneinander. Nach Klukas[30] sind beide Auswerteverfahren mathematisch identisch. Daß trotzdem die Ergebnisse voneinander abweichen, ist auf die subjektive Wahl der Summierungsgrenzen (Anfang und Ende eines Peaks) beim differentiellen Verfahren zurückzuführen.

Eine deutliche Verringerung der Sollwertabweichungen auf etwa 9 bis 10% wird bei beiden Auswerteverfahren durch die Berücksichtigung des Fehlers des Referenzspektrums erreicht. Die noch verbleibenden Abweichungen vom Sollwert werden zum Teil durch die niedrigen Extinktionen, die große Analysenfehler verursachen, hervorgerufen. Außerdem sind die Abweichungen auf Schwankungen der Durchflußgeschwindigkeit (die Pumpe arbeitete mit maximaler Leistung) zurückzuführen. Durch den Einsatz einer anderen Pumpe wäre diese Fehlerquelle leicht zu beseitigen.

Da kurze Analysenzeiten, die das Spektrometer mit dem linearen Photodiodenarray zuläßt und bei denen der Einfluß der bisher genannten Fehlerquellen abnimmt, angestrebt wurden, wurde die vollständige chromatographische Trennung nicht weiter optimiert.

6.2.2 Mehrkomponentenanalyse bei unvollständiger Trennung der Komponenten

Zur Herstellung einer Trennsäule mit geringer Trennleistung wurde eine Glassäule (6mm Ø, l=41mm) mit Kieselgel* gefüllt.
Vor der Substanzaufgabe wurde das Referenzspektrum als Mittelwert aus 10 Scans (Integrationszeit 44,8 ms, spektrale Spaltbreite 0,94 nm) registriert. Anschließend wurden 0,5 ml einer Lösung mit etwa je 0,13 µmol an Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen auf die Trennsäule aufgetragen, mit 0,25 ml i-Octan gespült und der Lauf gestartet (Durchflußgeschwindigkeit 1,03 ml min^{-1}). Beginnend mit dem Start wurde alle 6 s ein Spektrum registriert und die Rohdaten

*) Kieselgel 60, 0,063-0,2mm, E. Merck, Darmstadt

abgespeichert. Um diese hohe Meßfrequenz zu erreichen, war es erforderlich, die Extinktionen erst nach Ende des Laufes zu berechnen.

In Abb. 6.10 sind in einer dreidimensionalen Darstellung die Absorptionsspektren gegen die Zeit aufgetragen. Im Gegensatz zu dem in Abb. 6.6 dargestellten Chromatogramm ist zu erkennen, daß die Komponenten des Gemisches nicht vollständig getrennt sind. Der Verlauf der Trennung ist aus den in Abb. 6.11 dargestellten Ergebnissen der quantitativen Auswertung der einzelnen Spektren ersichtlich (Auswertung des gesamten erfaßten Spektralbereiches). Danach überlagern sich die Peaks so stark, daß im Bereich zwischen 174 und 372 s alle drei Komponenten gleichzeitig eluiert werden.

Die aus den maximalen Konzentrationen nach Abb. 6.11 zurückgerechneten maximalen Einzelextinktionen der drei Komponenten und die maximale Gesamtextinktion betragen :

$$E_{max}(ANT) = 0,61$$
$$E_{max}(BAA) = 0,40$$
$$E_{max}(DBA) = 0,25$$
$$E_{max}(ges) = 0,72$$

Obwohl bei diesem Versuch etwas geringere Substanzmengen als bei der in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Trennung eingesetzt wurden, ist die maximale Extinktion auf Grund der geringeren Retentionszeiten und der damit verbundenen höheren aktuellen Konzentrationen viel

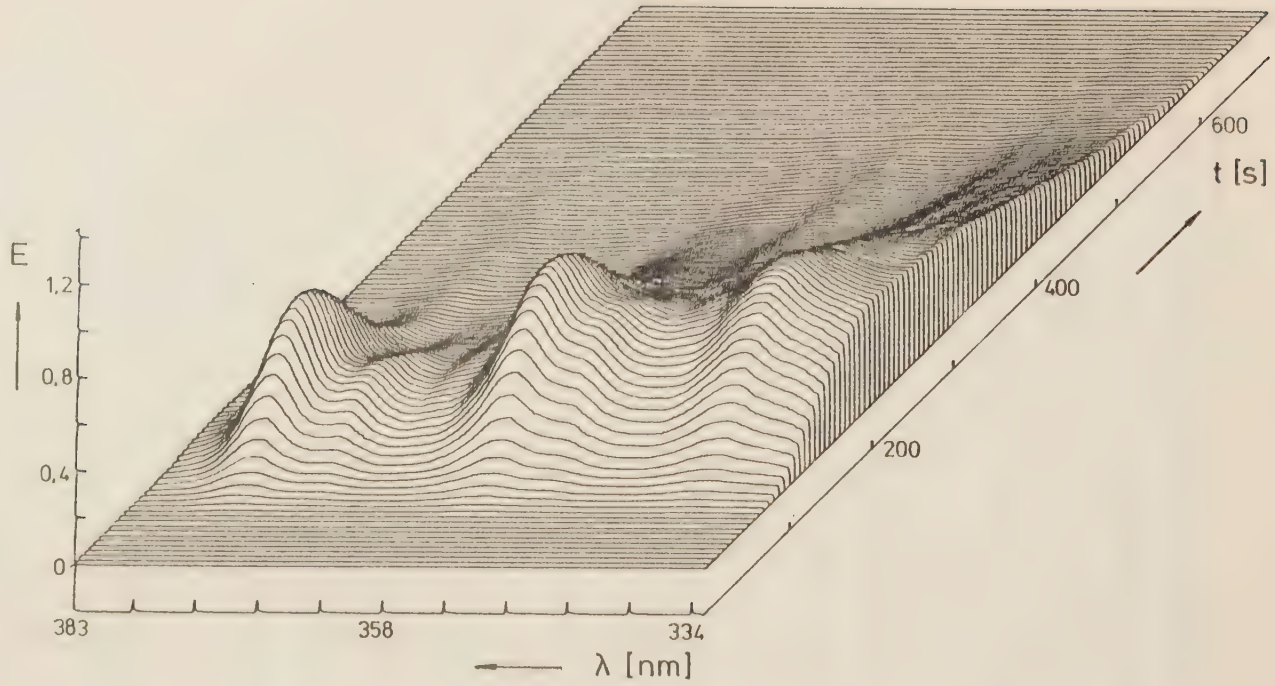


Abb. 6.10 Dreidimensionale Darstellung der flüssigkeitschromatographischen Trennung eines Gemisches aus 0,140 µmol Anthracen, 0,140 µmol Benzo[a]anthracen und 0,142 µmol Dibenzo[a,c]anthracen

größer. Durch die Messung in diesem günstigeren Extinktionsbereich sollten die Sollwertabweichungen geringer als bei der vollständigen Trennung sein.
In Abb. 6.12 sind die Konzentrationssummen der einzelnen Komponenten über die Spektren gegen die Zeit aufgetragen. Im Gegensatz zu den in Abb. 6.8 aufgetragenen Konzentrationssummen aus dem Beispiel der vollständigen Trennung tritt jetzt nur noch eine im Vergleich zum Maximalwert sehr geringe Drift der Konzentrationssummen vor und nach der Eluierung einer Komponente auf.
Die Ergebnisse der Auswertung der Konzentrationssummen nach Gleichung 3.10 (differentielles Verfahren) von bei unterschiedlichen Durchflußgeschwindigkeiten aufgenommenen Chromatogrammen sind im Anhang in Tabelle A 8 angegeben.
Im Gegensatz zu dem Beispiel der vollständigen Trennung sind hier die Abweichungen etwa so groß wie bei der quantitativen Dreikomponentenbestimmung statischer Systeme. Die Sollwertabweichungen sind weitgehend unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit und liegen im allgemeinen unter 4%. Die Ergebnisse der Auswertung nach dem integralen Verfahren unterscheiden sich nur um bis zu 0,2% von denen nach dem differentiellen Verfahren erhaltenen und werden daher nicht gesondert aufgeführt.

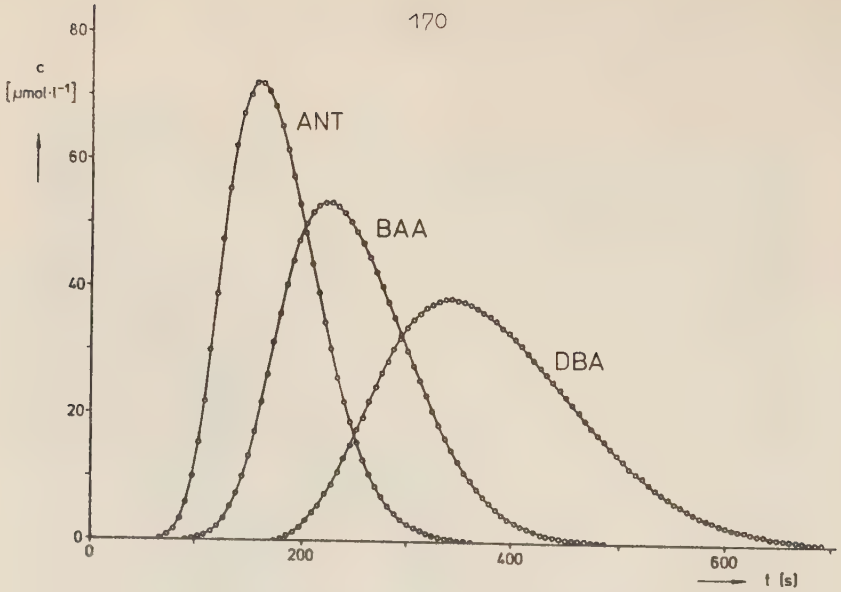


Abb. 6.11 Ergebnisse der Konzentrationsberechnungen aus den Spektren der Trennung eines Gemisches aus Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen

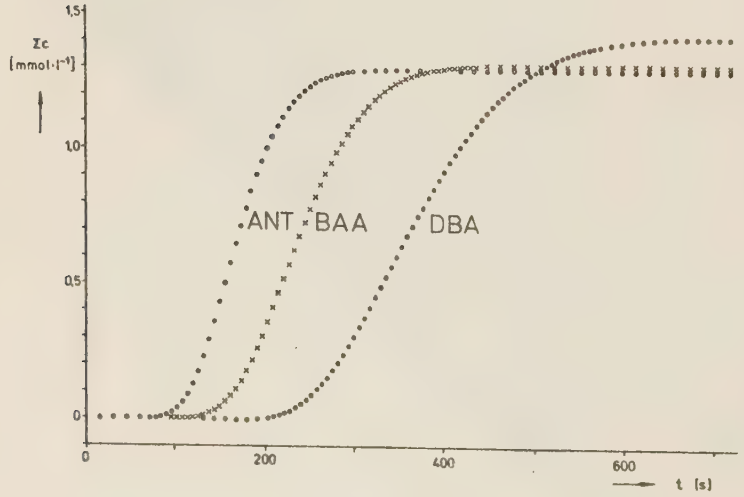


Abb. 6.12 Summierung der Konzentrationen aus Abb. 6.11

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der unvollständigen gegenüber der vollständigen Trennung folgende Vorteile auftreten :

1. die Analysenzeit wird erheblich reduziert (im Beispiel bis auf 1/10),
2. die Sollwertabweichungen nehmen bei gegebener Probenmenge ab (von 10 auf 4%),
3. bei gleichen Sollwertabweichungen nimmt der Probenbedarf ab und
4. eine Optimierung der Chromatographieparameter entfällt weitgehend.

Das Spektrometer mit linearem Photodiodenarray ist auf Grund der hohen Auslesegeschwindigkeit besonders zu quantitativen Untersuchungen dynamischer Systeme geeignet. Der bei der Mehrkomponentenanalyse anfallende höhere Rechenaufwand ist mit dem Digitalrechner problemlos zu bewältigen, so daß die unter den Punkten 1 bis 4 aufgezählten Vorteile den Nachteil des höheren Rechenaufwands mehr als ausgleichen.

Das hier untersuchte Modellsystem enthält nur drei Komponenten. Die quantitative Analyse eines Systems mit beliebig vielen absorbierenden Komponenten kann auf die gleiche Weise erfolgen, wenn bei der chromatographischen Trennung erreicht wird, daß nie mehr als eine bestimmte Anzahl von Komponenten gleichzeitig eluiert wird. Die maximal zulässige Anzahl richtet sich nach den

Selektivitäten der einzelnen Komponenten. Die erhaltenen Spektren werden in einander überlappende Gruppen aufgeteilt, die nur diese begrenzte Anzahl von Komponenten enthalten. Die Auswertung erfolgt durch quantitative Mehrkomponentenanalyse. Es ist dabei die den jeweiligen Komponenten entsprechende Koeffizientenmatrix einzusetzen.

7 Zusammenfassung

Es wurde ein UV/VIS-Spektrometer mit einem linearen Photodiodenarray als Detektor entwickelt. Das Spektrometer wurde so mit einem Mikroprozessorsystem gekoppelt, daß ein automatischer Betrieb möglich ist. Die zur Meßwerterfassung und -verarbeitung, zur graphischen Darstellung von Spektren auf einem XY-Schreiber und quantitativen Mehrkomponentenanalyse erforderliche Software wurde erstellt.

1. Die Untersuchung der Linearität des Detektorsignals bezüglich der Integrationszeit ergab eine nichtlineare Zunahme des Signals mit steigender Integrationszeit. Es konnte nachgewiesen werden, daß dieser Effekt auf eine nichtlineare Abhängigkeit des Dunkelstroms von der Integrationszeit und der Bestrahlungsstärke der Photodioden beruht. Durch Aufstellung eines mathematischen Modells konnte eine Beziehung abgeleitet werden, nach der aus Messung des reinen Dunkelstroms und des durch Strahlung und Dunkelstrom hervorgerufenen Signals das nur durch Strahlung hervorgerufene Signal berechnet werden kann. Dieses Signal ist bei konstanter Beleuchtungsstärke direkt proportional der Integrationszeit.

2. Es konnte gezeigt werden, daß bei kurzen Integrationszeiten (45 ms) die mathematisch aufwendige Dunkelstromkorrektur durch die Subtraktion des separat bestimmten Dunkelstroms ersetzt werden kann.
3. Der Fehlstrahlungsanteil des Spektrometers wurde bei 340 nm bestimmt und beträgt ca. 4,5%. Durch Verwendung geeigneter Filter konnte der Fehlstrahlungsanteil bei dieser Wellenlänge auf 0,2% reduziert werden. Der Einfluß der Fehlstrahlung auf den Fehler der Extinktion wurde diskutiert. Lineare Extinktions-Konzentrations-Beziehungen konnten bis zu E=1,5 erhalten werden.
4. Das Rauschen der selbst entwickelten Elektronik beträgt 1,2 Bit von 4096 Bit. Die Streuung der Meßsignale ist nahezu unabhängig von deren Größe. In Übereinstimmung mit einem theoretischen Ansatz wurde festgestellt, daß die Extinktion bei E=0,4 eine minimale Streuung aufweist. Die Abnahme der Streuung bei Spektrenakkumulation folgt dem $\sqrt{n}$ -Gesetz.
5. Es wurde der Einfluß der Konzentration und der Akkumulationsrate auf den Fehler der Konzentrationsbestimmung bei einer Einkomponentenanalyse untersucht.

   Bei der Mehrkomponentenanalyse von Gemischen aus drei Polycyclen lagen die Sollwertabweichungen,

auch wenn zwei der drei Komponenten im 20-fachen Überschuß (bezogen auf die Extinktion) vorlagen, im allgemeinen unter 5%, wenn das gesamte Spektrum ausgewertet wurde. Durch die Auswertung begrenzter Spektralbereiche wurde insbesondere die Sollwertabweichung der im Unterschuß vorliegenden Komponente vergrößert. Durch die Eichung mit Gemischen konnte gegenüber der Eichung mit reinen Komponenten eine geringfügige Verbesserung der Sollwertabweichungen erzielt werden.

6. Die Untersuchung des Ablaufs chemischer Reaktionen wurde qualitativ am Beispiel einer Reaktion, die einen ähnlichen Charakter wie die Landoldt-Reaktion aufweist, dargestellt.
7. Quantitativ wurden dynamische Vorgänge am Beispiel der Flüssigkeitschromatographie untersucht. Bei der unvollständigen flüssigkeitschromatographischen Trennung eines Gemisches aus drei Polycyclen konnte gegenüber der vollständigen Trennung, ähnlich wie bereits von Staat[46] an einem konventionellen Spektrometer gezeigt wurde, die Analysenzeit auf 1/10 reduziert werden. Dabei wurden die Sollwertabweichungen bei ähnlichen Probenmengen von 10 auf 4% verringert.

8 Literaturverzeichnis

1) Aldous, K.M. Anal. Chem.
Mitchell, D.G. 47, 1034 (1975)
Jackson, K.W.

2) Anderson, L. Anal. Chim. Acta
Anfält, T. 109, 425 (1979)
Granéli, A.
Strandberg, M.

3) Boumans, P.W.J.M. Spectrochim. Acta
Brouwer, G. 27 B, 247 (1972)

4) Brown, S.D. Anal. Chem.
49, 1269A (1977)

5) Chuang, F.S. Anal. Chem.
Natusch, D.F.S. 50, 525 (1978)
O'Keefe, K.R.

6) Cooney, R.P. Anal. Chem.
Boutilier, G.D. 49, 1048 (1977)
Winefordner, J.D.

7) Cooney, R.P. Anal. Chem.
Vo-Dinh, T. 49, 939 (1977)
Walden, G.
Winefordner, J.D.

8) Cooney, R.P.
Vo-Dinh, T.
Winefordner, J.D.
Anal. Chim. Acta
89, 9 (1977)

9) Cramer
Chem. Ber.
84, 855 (1951)

10) Dessy, R.E.
Nunn, W.G.
Titus, C.A.
Reynolds, W.R.
J. Chromatogr. Sci.
14, 195 (1976)

11) Dessy, R.E.
Reynolds, W.D.
Nunn, W.G.
Titus, C.A.
Moler, G.F.
Clin. Chem.
22, 1472 (1976)

12) Vo-Dinh, T.
Johnson, D.J.
Winefordner, D.J.
Spectrochim. Acta
33 A, 341 (1977)

13) McDowell, A.E.
Pardue, H.L.
Anal. Chem.
49, 1171 (1977)

14) Dushman, S.
J. Phys. Chem.
8, 453 (1904)

15) Eggert, J.
Z. Elektroch.
23, 8 (1917)

16) Eggert, J.
Rohr, Th.
Helv. Chim. Acta
36, 855 (1953)

17) Eggert, J.
Scharnow, B.
Z. Elektroch.
27, 455 (1921)

18) Felkel, H.L.
Pardue, H.L.
Anal. Chem.
49, 1112 (1977)

19) Felkel, H.L.
Pardue, H.L.
Anal. Chem.
50, 602 (1978)

20) Haisch, U.
Laqua, K.
Hagenah, W.D.
Spectrochim. Acta
26 B, 651 (1971)

21) Hoffmann, U.
Hofmann, H.
Einführung in die Optimierung
Verlag Chemie, Weinheim 1971

22) Hoffman, R.M.
Pardue, H.L.
Anal. Chem.
50, 1458 (1978)

23) Hoffman, R.M.
Pardue, H.L.
Anal. Chem.
51, 1267 (1979)

24) Horlick, G.
Codding, E.G.
Anal. Chem.
45, 1490 (1973)

25) Horlick, G.
Appl. Spectr.
30, 113 (1976)

26) Howell, N.G.
Morrison, G.H.
Anal. Chem.
49, 106 (1977)

27) Johnson, D.W.
Callis, J.B.
Christian, G.D.
Anal. Chem.
49, 747 A (1977)

28) Junker, A.
Dissertation, Bochum 1972

29) Kaiser, A.
Chromatographie in der Gasphase
Bibliographisches Institut,
Mannheim, Wien, Zürich 1973

30) Klukas, F.
Dissertation, Bochum 1978

31) Knapp, D.O.
Omenetto, N.
Hart, L.P.
Plankey, F.W.
Winefordner, J.D.
Anal. Chim. Acta
69, 455 (1974)

32) Kohen, E.
Kohen, C.
Salmon, J.M.
Mikrochim. Acta
1976II, 195 (1976)

33) Koizumi, H.
Yasuda, K.
Anal. Chem.
47, 1679 (1975)

34) Landoldt
Chem. Ber.
19, 1317 (1886)

35) Lübbers, D.
Niesel, W.
Naturw.
44, 59 (1957)

36) Milano, M.J.
Kwang-Yil Kim
Anal. Chem.
49, 555 (1977)

37) Milano, M.J.
Lam, S.
Grushka, E.
J. Chromatogr.
133, 352 (1977)

38) Milano, M.J.
Pardue, H.L.
Cook, T.E.
Santini, R.E.
Anal. Chem.
46, 374 (1974)

39) Milano, M.J.
Pardue, H.L.
Anal. Che.
47, 25 (1975)

40) Neuer, E.
E. Anal. Chem.
253, 337 (1971)

41) Ratzleff, K.L.
Paul, S.L.
Appl. Spectrosc.
33, 240 (1979)

42) Ratzleff, K.L.
Anal. Chem.
52, 916 (1980)

43) Ridder, G.M.
Margerum, D.W.
Anal. Chem.
49, 2098 (1977)

44) Ryan, M.A.
Miller, R.I.
Ingle, J.D.
Anal. Chem.
50, 1772 (1978)

45) Skrabal, A.
Z. Elektroch.
28, 224 (1922)

46) Staat, H.
Dissertation, Bochum 1975

47) Stephens, R. Talanta
24, 233 (1977)

48) Talmi, Y. Multichannel Image Detectors
American Chemical Society,
Washington 1979

49) Talmi, Y. Anal. Chem.
47, 658A (1975)

50) Talmi, Y. Anal. Chem.
47, 697A (1975)

51) Talmi, Y. Anal. Chem.
Baker, D.C. 50, 936A (1978)

52) Veinot, D.E. Talanta
Stephens, R. 23, 849 (1976)

53) Wybourne, B.G. J. Opt. Soc. Am.
50, 84 (1960)

54) Yates, D.A. Anal. Chem.
Kuwana, T. 48, 510 (1976)

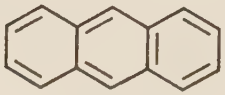
55) Zinn, P. Dissertation, Bochum 1979

A Anhang

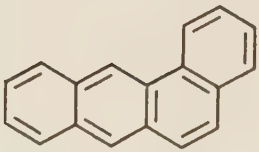
A 1 Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen

Folgende organische Verbindungen wurden eingesetzt :

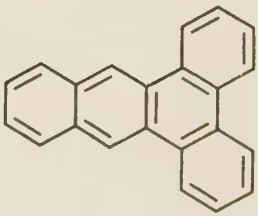
Anthracen (ANT)



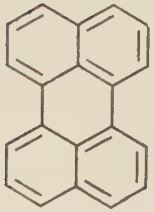
Benzo[a]anthracen (BAA)



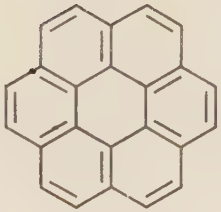
Dibenzo[a,c]anthracen
(DBA)



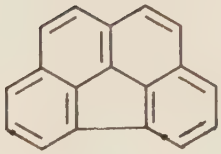
Perylen (PER)



Coronen (COR)



Benzo[g,h,i]fluoranthen
(BFA)



In Tabelle A 1 sind Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen angegeben.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Kaliumpermanganat	Merck	pro analysi
Kobalt(II)-sulfat	Merck	pro analysi
Anthracen	Aldrich	99,9%
Benzo[a]anthracen	Aldrich	99%
Dibenzo[a,c]anthracen	EGA-Chemie	97%
Perylen	Aldrich	99%
Coronen	Schuchardt	99%
Benzo[g,h,i]fluoranthen	EGA-Chemie	99%

Tabelle A 1

Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen

A 2 Ergebnisse der quantitativen Analysen

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der quantitativen Analysen angegeben.

c_s	n	Bereich 392-442nm			Bereich 408-412nm		
		R	c_i	Δ	R	c_i	Δ
1,0	1	1,85	6,8*	580	1,21	4,2*	320
	2	0,79	2,7*	170	0,33	0,7*	- 30
	4	0,31	2,2*	120	0,14	1,7*	70
	8	0,13	0,4	- 60	0,08	0,7	- 30
	16	0,16	-1,8		0,07	-0,8	
	32	0,10	2,3	130	0,03	1,7	70
	64	0,07	2,7	170	0,03	2,1	110
	128	0,03	1,7	70	0,02	1,4	40
2,2	1	2,11	5,6*	155	1,87	4,4*	100
	2	0,93	0,7	- 32	0,44	3,1	41
	4	0,45	1,2	- 55	0,19	1,6	- 27
	8	0,25	4,7	114	0,13	3,7	68
	16	0,13	3,6	64	0,08	3,1	45
	32	0,15	6,3	186	0,07	4,9	123
	64	0,07	3,3	50	0,02	3,0	36
	128	0,05	4,0	82	0,02	3,5	59
4,8	1	1,90	3,8	- 21	1,70	6,9	44
	2	0,92	2,1	- 56	0,57	3,5	- 27
	4	0,27	4,8	- 1	0,23	4,8	0
	8	0,21	6,6	38	0,14	6,0	25
	16	0,18	7,7	60	0,14	6,8	42
	32	0,07	6,1	27	0,06	5,8	21
	64	0,04	5,1	6	0,04	5,1	6
	128	0,04	4,0	- 17	0,02	4,3	- 10
10,0	1	1,85	8,3	- 17	1,76	11,7	17
	2	0,84	9,3	2	0,55	7,8	- 22
	4	0,49	13,8	38	0,31	12,8	28
	8	0,23	12,3	23	0,20	11,7	18
	16	0,16	12,5	25	0,14	11,6	16
	32	0,18	14,4	44	0,11	12,7	27
	64	0,07	12,2	22	0,05	11,4	14
	128	0,04	11,8	18	0,04	11,3	13
22,0	1	2,00	26,2	19	1,56	22,2	1
	2	0,60	24,4	11	0,40	23,4	6
	4	0,36	24,1	10	0,30	23,2	5
	8	0,22	21,0	- 5	0,18	21,7	- 1
	16	0,13	22,1	1	0,10	22,3	- 1
	32	0,09	21,0	- 5	0,08	21,5	- 2
	64	0,06	21,3	- 3	0,06	21,7	- 1
	128	0,06	24,9	13	0,05	23,9	9

Tabelle A 2

Ergebnisse der Einkomponentenanalysen von Coronen

n = Akkumulationsrate

R = Reststreuung $[10^{-3}]$

c_s = Sollkonzentration $[\mu mol \cdot l^{-1}]$

c_i = Berechnete Konzentration $[\mu mol \cdot l^{-1}]$

Δ = Relative Sollwertabweichung [%]

*) Konzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze

Nr.	R	BFA			PER			COR			Extinktions-verhältnis BFA:PER:COR
		c_s	c_i	Δ	c_s	c_i	Δ	c_s	c_i	Δ	
1	0,95	144	143	-0,7	3,20	3,18	-0,6	177	182	2,8	1 : 1 : 1
2	0,89	19,6	19,1	-2,6	4,36	4,35	-0,2	242	248	2,5	1 : 10 : 10
3	1,1	196	195	-0,5	0,436	0,455	4,4	242	249	2,9	10 : 1 : 10
4	0,83	196	198	1,0	4,36	4,34	-0,5	24,2	26,8	10,7	10 : 10 : 1
5	0,13	288	283	-1,7	6,40	6,38	-0,3	354	361	2,0	1 : 1 : 1
6	0,02	19,6	18,7	-4,6	8,73	8,73	0	483	487	0,8	1 : 20 : 20
7	0,38	393	381	-3,1	0,436	0,416	-4,6	483	493	2,1	20 : 1 : 20
8	0,04	393	393	0	8,73	8,74	0,1	24,2	27,6	14,0	20 : 20 : 1

Tabelle A 3

Ergebnisse der Dreikomponentenanalysen des Systems Benzo[g,h,i]fluoranthen, Perylen und Coronen (Auswertung des gesamten erfaßten Spektralbereiches von 392 bis 442 nm)

R = Reststreuung $[10^{-3}]$

c_s = Sollwert $[\mu mol \cdot l^{-1}]$

c_i = Berechnete Konzentration $[\mu mol \cdot l^{-1}]$

Δ = Relative Sollwertabweichung [%]

Nr= Probennummer

Auswerte-bereich λ [nm]	Nr.	Δ_{BFA}	Δ_{PER}	Δ_{COR}
432...442	5	*)	- 0,2	10,9
	6	*)	0,3	1,4
	7	*)	0,5	11,6
	8	*)	0,3	9,8
422...432	5	- 3,0	0	1,7
	6	-28	0,1	0,5
	7	- 3,6	- 8,0	0,7
	8	- 0,7	0,2	26
413...423	5	- 2,4	- 1,4	2,2
	6	-23,8	- 2,0	3,0
	7	- 5,1	-10,3	3,0
	8	1,0	- 0,1	1,4
403...413	5	- 1,2	- 1,5	3,0
	6	-11,6	0,7	0,9
	7	- 3,4	-27,8	3,5
	8	0,3	- 1,8	38,9
393...403	5	- 0,5	- 3,3	1,4
	6	- 1,0	0,7	0,5
	7	- 1,5	78	- 1,8
	8	- 0,9	6,9	-23,5
436...440 408...412 397...401	5	- 1,9	- 0,1	2,4
	6	- 3,6	0,2	1,0
	7	- 2,7	1,7	2,3
	8	- 0,1	0,2	16,7

Tabelle A 4
Relative Sollwertabweichungen Δ in Prozent bei der Analyse des Systems Benzo[g,h,i]fluoranthen, Perylen und Coronen bei der Auswertung von Spektrenbereichen (Nr.= Probennummer wie in Tabelle A 3)
*) negative Konzentrationen, da die Extinktionskoeffizienten in diesem Bereich gegen Null gehen

Eichung mit	Analysen-probe Nr.	Δ_{BFA}	Δ_{PER}	Δ_{COR}	S_p	S_g
Rein-komponenten	1	- 0,7	- 0,6	2,8	3,2	3,2
	2	- 2,6	- 0,2	2,5	3,5	
	3	- 0,5	+ 4	2,9	4,4	
	4	1,0	- 0,5	10,7	1,7	
Mischproben Nr. 5,6,7,8	1	0,8	- 0,5	1,1	1,4	1,8
	2	0,9	- 0,3	1,5	2,1	
	3	2,2	1,2	- 0,9	2,8	
	4	0,7	- 0,6	2,9	0,9	
Rein-komponenten	5	- 1,7	- 0,5	2,0	3,2	4,6
	6	- 4,6	0	0,8	2,6	
	7	- 3,1	- 4,6	2,1	8,5	
	8	0	0,1	14,0	2,0	
Mischproben Nr. 1,2,3,4	5	- 1,4	0	- 1,1	3,2	5,6
	6	3,7	0,4	- 1,5	4,3	
	7	- 2,1	-12,0	- 0,9	5,4	
	8	- 0,5	0,7	- 4,0	1,3	

Tabelle A 5
Sollwertabweichungen bei der Analyse des Systems Benzo[g,h,i]fluoranthen, Perylen und Coronen bei der Eichung mit reinen Komponenten und Gemischen
(Nr.= Probennummer wie in Tabelle A 3)
Δ = Relative Sollwertabweichung [%]
S_p= Sollwertabweichung je Probe [$\mu mol \cdot l^{-1}$]
S_g= Gesamtsollwertabweichung [$\mu mol \cdot l^{-1}$]

Nr.	c_s(COR)	Δ_{BFA}	Δ_{PER}	Δ_{COR}
9	0,371*	0,4	1,6	-89
10	0,741*	0,7	1,9	99
11	1,48*	-0,2	1,0	43
12	2,96	1,1	3,0	-45
13	4,94	0,8	3,2	-35
14	9,88	1,6	4,4	-25
15	19,8	0,6	2,5	1,8
16	39,8	1,1	3,9	- 5,3
17	79,7	1,5	4,3	- 5,9
18	159,4	2,1	5,1	- 1,7
19	318,7	0,8	4,7	- 2,3

Tabelle A 6

Abhängigkeit der Sollwertabweichungen von der Coronenkonzentration bei konstanten Konzentrationen an Benzo[g,h,i]fluoranthen und Perylen

(c_{BFA} = 427 $\mu mol \cdot l^{-1}$, c_{PER} = 9,22 $\mu mol \cdot l^{-1}$)

c_s= Sollkonzentration [$\mu mol \cdot l^{-1}$]

Δ = Relative Sollwertabweichung [%]

*) Konzentration an Coronen liegt unterhalb der Nachweisgrenze

Verfahren	Untergrund-korrektur	m_{ANT}	m_{BAA}	m_{DBA}	Δ_{ANT}	Δ_{BAA}	Δ_{DBA}
differentielles	ohne	0,138	0,149	0,160	-17	-11	-13
differentielles	mit	0,143	0,154	0,169	-14	- 8	- 8
integrales	ohne	0,137	0,147	0,154	-18	-12	-16
integrales	mit	0,145	0,158	0,168	-13	- 5	- 9

Tabelle A 7

Ergebnisse der Auswertung der Spektren der vollständigen flüssigkeits-chromatographischen Trennung eines Gemisches aus Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen nach dem differentiellen und dem integralen Verfahren ohne und unter Berücksichtigung der Änderung des Referenzspektrums

(Sollwerte : m_{ANT} 0,167 , m_{BAA} 0,167 , m_{DBA}=0,184 µmol)

m = berechnete Menge einer Komponente [µmol]

Δ = relative Sollwertabweichung [%]

v	m_{ANT}	m_{BAA}	m_{DBA}	Δ_{ANT}	Δ_{BAA}	Δ_{DBA}
0,303	0,115	0,124	0,135	-11,4	- 5,0	- 5,5
0,60	0,136	0,138	0,149	4,3	6,3	4,1
1,03	0,133	0,135	0,146	2,3	3,8	2,0
1,49	0,128	0,130	0,144	- 1,5	0,2	0,5
2,27	0,133	0,135	0,147	1,9	3,5	2,9
2,85	0,127	0,129	0,140	- 2,0	- 1,0	- 2,3
3,25	0,131	0,133	0,144	0,9	2,2	0,6
3,80	0,121	0,122	0,132	- 6,9	- 6,2	- 7,7

Tabelle A 8

Ergebnisse der Auswertung der Spektren bei unvollständiger flüssigkeitschromatographischer Trennung eines Gemisches aus Anthracen, Benzo[a]anthracen und Dibenzo[a,c]anthracen nach dem differentiellen Verfahren (Auswertung des gesamten erfaßten Spektralbereiches) bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten

Sollwerte : m_{ANT}= 0,130 , m_{BAA}= 0,130 , m_{DBA}= 0,143 µmol

v = Durchflußgeschwindigkeit [$ml \cdot min^{-1}$]

m = Berechnete Menge einer Komponente [µmol]

Δ = Relative Sollwertabweichung [%]

A 3 Rechenprogramme

A 3.1 ERFAS (Assembler 8080)

```
;
;************************************************
;
;
;NAME: HAUPTPROGRAMM ZUR CYCLISCHEN SPEKTREN-
;       REGISTRIERUNG ERFAS
;EINGABE: DATEINUMMER, SPEKTRENANZAHL, INTERVALL,
;      NAME, SCANANZAHL, UNTERGRUNDSUBTRAKTION,
;AUSGABE: NR. DES LETZTEN AUFGENOMMENEN SPEKTRUMS
;CALLS: INITS, DATNR, PTEXT, GETHX, CROUT, MITBI,
;      NMOUT, UEBRT, NAME, MOVDA, STORE, SNULL, DTDIA
;ZERSTOERT: A,B,C,D,E,H,L
;BESCHREIBUNG: PROGRAMM ZUR AUFNAHME VON N SPEKTREN
      ;ALS MITTELWERTE AUS I SCANS MIT INTERVALLEN
      ;VON K SCANS ZWISCHEN DEN SPEKTREN
      ;FOLGENDE EINGABEN SIND MOEGLICH
      ;SPEKTRENANZAHL GIBT AN, WIEVIELE SPEKTREN
      ;AUFGENOMMEN WERDEN SOLLEN
      ;SCANANZAHL GIBT AN, AUS WIEVIELEN SCANS
      ;DER MITTELWERT ZUR AUFNAHME EINES SPEKTRUMS
      ;GEBILDET WERDEN SOLL
      ;INTERVALL GIBT AN, WIEVIELE SCANS ZWISCHEN
      ;ZWEI SPEKTREN NICHT REGISTRIERT WERDEN SOLLEN
      ;UEBERTRAGUNG 0=KEINE UEBERTRAGUNG ZUR PDP 11
      ;DIE SPEKTREN WERDEN IN FORTLAUFENDEN DATEIEN
      ;DES 8080 GESPEICHERT. DAER DARF DATEINUMMER +
```

```
                ;SPEKTRENANZAHL NICHT GROESSER ALS DIE MAXIMAL
                ;ZULAESSIGE DATEIANZAHL SEIN.
                ;BEI UEBERTRAGUNG=1 ERFOLGT NACH DER BILDUNG

                ;JEDES SPEKTRUMS DIE UEBERRAGUNG ZUR PDP 11
                ;DAZU MUSS DAS EMPFANGSPROGRAMM DER PDP 11
                ;AKTIVIERT WORDEN SEIN. ANSCHLIESSEND WIRD DAS
                ;SPEKTRUM IM 8080 GELOESCHT UND DAS NAECHSTE
                ;SPEKTRUM IN DER GLEICHEN DATEI GEBILDET.
                ;NAME=DATEINAME AUF DER PDP 11 ( 6 ZEICHEN
                ;FUER DEN NAMEN, 3 FUER DEN DATEITYP )
                ;DATNR GIBT AN, IN WELCHER BZW. AB WELCHER
                ;DATEI DIE SPEKTREN GESPEICHERT WERDEN
                ;UNTERGRUNDSUBTRAKTION=1 NACH DER BILDUNG
                ;EINES SPEKTRUMS WIRD DAS UNTERGRUNDSPEKTRUM
                ;( INHALT VON DATEI 23 ) SUBTRAHIERT.
                ;UNTERBRECHUNG=1 UNTERBRECHUNG DES PROGRAMMS
                ;NACH AUFNAHME EINES SPEKTRUMS UND EVENTUELLER
                ;UEBERTRAGUNG ZUR PDP 11. MIT G RETURN KANN
                ;DIE AUFNAHME DES NAECHSTEN SPEKTRUMS ZU
                ;BELIEBIGER ZEIT GESTARTET WERDEN.
                ;UNTERBRECHUNG=0 KEINE UNTERBRECHUNG
                ;EXTINKTION=0 KEINE EXTINKTIONSBERECHNUNG.
                ;EXTINKTION=1 NACH MITTELWERTBILDUNG, UNTER-
                ;GRUNDSUBTRAKTION UND DATEIDIAGNOSE WIRD DIE
                        ;EXTINKTION BERECHNET. DAZU MUSS IN DATEI 0
                ;DAS VERGLEICHSSPEKTRUM VORHANDEN SEIN.
                ;
E51   F3        ERFAS:DI                ;DISABLE INTERRUPT
E52   3EB6              MVI A,10110110B   ;MODE DEFINITION CONTROL WORD
E54   D3E7              OUT 0E7H          ;8255/1
```

```
                                        ;PORT A MODE 1
                                        ;PORT B MODE 1
                                        ;PORT C BIT 7 : LESEN
                                        ;PORT C BIT 2+4 : STROBE
1E56  3E17          MVI A,17H
1E58  32763C        STA MAXDT           ;MAXIMALE DATEIANZAHL
1E5B  CDDC14  SPANZ:CALL DATNR          ;DATEINUMMER EINLESEN
1E5E  CD1614        CALL EINSP          ;MESSPARAMETER EINLESEN
1E61  CD6314        CALL EINUE          ;UEBERTRAGUNG EINLESEN
1E64  B1            ORA C               ;BEDINGUNGSBITS SETZEN
1E65  C2E31D        JNZ NAPDP           ;UEBERTR. ZUR PDP 11 ANMELDEN
1E68  CDA814        CALL TSTNR          ;GUELTIGKEIT DER EINGABEN
                                        ;DATEINUMMER UND
1E6B  DA5B1E        JC SPANZ            ;SPEKTRENANZAHL TESTEN
1E6E  CD7414  MRFAS:CALL EINSC          ;SCANANZAHL EINGEBEN
1E71  23            INX H               ;SCANANZAHL INKREMENTIEREN
1E72  22563C        SHLD ZYKLA          ;UND UNTER ZYKLA SPEICHERN
1E75  CD8614        CALL EINUN          ;UNTERGRUNDSUB. EINGEBEN
1E78  CD9714        CALL EINEX          ;EXTINKTIONSBERECHNUNG ?
1E7B  21003D  PAEIN:LXI H,MESDA         ;MESSDATEI LOESCHEN
1E7E  AF            XRA A
1E7F  010006        LXI B,0600H         ;3*512 BYTE LOESCHEN
1E82  77      CONT :MOV M,A
1E83  23            INX H
1E84  0D            DCR C
1E85  C2821E        JNZ CONT
1E88  05            DCR B
1E89  C2821E        JNZ CONT
1E8C  3E0F          MVI A,00001111B     ;BIT C7=LESEN SETZEN 8255/1
1E8E  D3E7          OUT 0E7H
```

```
1E90   FB            EI                ;ENABLE INTERRUPT
1E91   00       WAINT:NOP
1E92   C3911E        JMP WAINT
```

A 3.2 INTER

```
                     ;
                     ;
                     ;************************************************
                     ;
                     ;
                     ;INTERRUPT SERVICE
                          ;
1E95   F5       INTER:PUSH PSW
1E96   C5             PUSH B
1E97   D5             PUSH D
1E98   E5             PUSH H
1E99   FB             EI
1E9A   2A8A3C         LHLD GDELY        ;INTERVALLZAEHLER
1E9D   7C             MOV A,H
1E9E   B5             ORA L
1E9F   CAAB1E         JZ SMESE
1EA2   2B             DCX H             ;INTERVALLZ. DEKREMENTIEREN
1EA3   228A3C         SHLD GDELY
1EA6   E1             POP H
1EA7   D1             POP D
1EA8   C1             POP B
1EA9   F1             POP PSW
1EAA   C9             RET
1EAB   2A563C   SMESE:LHLD ZYKLA
1EAE   2B             DCX H
1EAF   22563C         SHLD ZYKLA
1EB2   7C             MOV A,H
```

```
1EB3  B5          ORA L
1EB4  CAD41E      JZ ENDSC
1EB7  C1          POP B
1EB8  C1          POP B
1EB9  C1          POP B          ;RUECKSPRUNGADRESSE
1EBA  C1          POP B          ;UND REGISTERINHALTE
1EBB  C1          POP B          ;VOM INTERRUPT
                                 ;VERWERFEN
1EBC  21003D      LXI H,MESDA    ;ANFANGSADRESSE DER MESSDATEI
1EBF  DBE4        IN 0E4H        ;IBFA LOESCHEN
1EC1  DBE6  WSCHL:IN 0E6H        ;STATUS LESEN, PORT C
1EC3  E620        ANI 00100000B  ;IBFA
1EC5  CAC11E      JZ WSCHL       ;ES LIEGT KEIN MESSWERT AN
1EC8  DBE5        IN 0E5H        ;LSB EINLESEN, PORT B
1ECA  86          ADD M          ;LSB AKKUMULIEREN
1ECB  77          MOV M,A        ;LSB ABSPEICHERN
1ECC  23          INX H          ;ADRESSE INKREMENTIEREN
1ECD  DBE4        IN 0E4H        ;MSB EINLESEN
1ECF  8E          ADC M          ;MSB AKKUMULIEREN
1ED0  77          MOV M,A        ;MSB ABSPEICHERN
1ED1  23          INX H          ;ADRESSE INKREMENTIEREN
1ED2  D2D61E      JNC KECY       ;IST CARRY GESETZT
1ED5  34          INR M          ;CARRY ADDIEREN
1ED6  23    KECY :INX H          ;ADR. DES NAECHSTEN MESSW.
1ED7  C3C11E      JMP WSCHL      ;SPRUNG ZUR WARTESCHLEIFE
1EDA  2A873C ENDSC:LHLD GDELX    ;INTERVALL AUF
1EDD  228A3C      SHLD GDELY     ;INTERVALLZAEHLER SPEICHERN
1EE0  3A813C      LDA GXALT      ;SPEKTRENANZAHL
1EE3  FE01        CPI 01
1EE5  CC7F1F      CZ LERES       ;BIT LESEN LOESCHEN
```

```
1EE8  DC7F1F      CC LERES        ;BIT LESEN LOESCHEN
1EEB  CD231E      CALL MOVDA      ;WERTE DER UNGERADZAHLIGEN
                                  ;DIODEN SPEICHERN

1EEE  CDBB12      CALL MITBI      ;MITTELWERTBILDUNG
1EF1  2A523C      LHLD START
1EF4  44          MOV B,H
1EF5  4D          MOV C,L
1EF6  23          INX H
1EF7  23          INX H
1EF8  23          INX H
1EF9  54          MOV D,H
1EFA  5D          MOV E,L
1EFB  CD300A      CALL STORE      ;1. DURCH 2.WERT ERSETZEN
1EFE  2A523C      LHLD START
1F01  01FA02      LXI B,762
1F04  09          DAD B
1F05  54          MOV D,H
1F06  5D          MOV E,L
1F07  23          INX H
1F08  23          INX H
1F09  23          INX H
1F0A  44          MOV B,H
1F0B  4D          MOV C,L
1F0C  CD300A      CALL STORE       ;LETZTEN DURCH VORLETZTEN
1F0F  3A8D3C      LDA STGX         ;WERT ERSETZEN
1F12  B7          ORA A           ;UNTERGRUNDSUBTRAKTION ?
1F13  C44B13      CNZ SNULL
1F16  CDA21B      CALL DTDIA      ;DATEIDIAGNOSE
1F19  3A793C      LDA TETAG       ;EXTINKTION ?
1F1C  B7          ORA A
```

```
1F1D  CA2B1F          JZ NOEXT
1F20  2A523C          LHLD START
1F23  44              MOV B,H
1F24  4D              MOV C,L
1F25  110043          LXI D,DATO      ;DATEI 0 = IO
1F28  CDFF12          CALL BERE1      ;EXTINKTION BERECHNEN
1F2B  3A813C  NOEXT:LDA GXALT         ;NR. DES LETZTEN SPEKTRUMS
1F2E  CDC202          CALL NMOUT      ;LADEN UND AUSGEBEN
1F31  CDF301          CALL CROUT
1F34  3A823C          LDA GXALT+1     ;UEBERTRAGUNG ?
1F37  B7              ORA A
1F38  CA441F          JZ YESAA
1F3B  CD101D          CALL UEBRT      ;UEBERTRAGUNG ZUR PDP 11
1F3E  CD841F          CALL SPDCR
1F41  C3581F          JMP UNTBR
1F44  CD841F  YESAA:CALL SPDCR        ;SPEKTRENANZ. DEKREMENT.
                                      ;EVTL. PROGRAMMENDE
1F47  2A523C          LHLD START      ;STARTADRESSE DER NAECHSTEN
1F4A  010003          LXI B,768       ;DATEI BILDEN
1F4D  09              DAD B
1F4E  22523C          SHLD START
1F51  2A543C          LHLD ENDA       ;ENDADRESSE DER NAECHSTEN
1F54  09              DAD B           ;DATEI BILDEN
1F55  22543C          SHLD ENDA
1F58  3A8F3C  UNTBR:LDA STGX+2        ;UNTERBRECHUNG
1F5B  B7              ORA A
1F5C  CA741F          JZ LODAT
1F5F  F3              DI
1F60  C1              POP B
1F61  C1              POP B
```

```
1F62   C1              POP B
1F63   C1              POP B
1F64   C1              POP B

1F65   217B1E          LXI H,PAEIN
1F68   E5              PUSH H
1F69   210000          LXI H,0000
1F6C   228A3C          SHLD GDELY
1F6F   CD7F1F          CALL LERES
1F72   CF              RST 1
1F73   C9              RET
1F74   E1        LODAT:POP H
1F75   D1              POP D
1F76   C1              POP B
1F77   F1              POP PSW
1F78   F1              POP PSW
1F79   CD7F1F          CALL LERES
1F7C   C37B1E          JMP PAEIN         ;MESSDATEI LOESCHEN, DAS
                                         ;NAECHSTE SPEKTRUM AUFNEHMEN
1F7F   3E0E      LERES:MVI A,00001110B
1F81   D3E7            OUT 0E7H          ;BIT 7 ZURUECKSETZEN
1F83   C9              RET
1F84   3A813C  SPDCR:LDA GXALT           ;SPEKTRENANZAHL
1F87   3D              DCR A             ;DEKREMENTIEREN
1F88   32813C          STA GXALT
1F8B   CA961F          JZ SPEND          ;PROGRAMM ABGEARBEITET
1F8E   2A903C          LHLD STGY         ;SCANANZAHL
1F91   23              INX H
1F92   22563C          SHLD ZYKLA
1F95   C9              RET
1F96   F3        SPEND:DI
```

```
1F97   C1          POP B
1F98   C1          POP B
1F99   C1          POP B
1F9A   C1          POP B
1F9B   C1          POP B
1F9C   C1          POP B
1F9D   3A823C      LDA GXALT+1      ;UEBERTRAGUNG ?
1FA0   B7          ORA A
1FA1   C2071C      JNZ IRESE        ;INTERNAL RESET DES 8251
1FA4   CF          RST 1             ;NUR BEI UEBERTRAGUNG
                ;INTERRUPTBEHANDLUNG
3C3D               ORG 3C3DH
3C3D   C3951E      JMP INTER        ;INTERRUPT SERVICE ROUTINE
                   END
```

A 7.3 ANND24

```
 ANND24.FOR      24.02.1981   Lehrst. f. Analyt. Chem.   RUB   Seite 1

C       MEHRKOMPONENTENANALYSE
        DIMENSION E(256),A(256,4),AEX(256,4),ARR(4,4),VE(4),VA(4),Y(256),
     *X(4),DRR(4,4),AY(4,4),EB(256),NAE(256),SUM(4),AX(256,4)
        REAL*8 BRR(4,4),AR(4,4)
        EQUIVALENCE (ARR(1,1),BRR(1,1))
        EQUIVALENCE (EB(1),A(1,1))
        INTEGER Y
C       EQUIVALENCE (Y(1),A(1,1))
        CALL PRINT (' MEHRKOMPONENTENANALYSE MIT VARIABLER
     * KOMPONENTENANZAHL , MAXIMAL 4 KOMPONENTEN')
        TYPE 110
        ACCEPT *,N
        IIA=10
        DO 10 I=1,N
        TYPE 111
        CALL ASSIGN (IIA,,-1,,,1)
10      IIA=IIA+1
        TYPE 112
        CALL ASSIGN (20,,-1,,,1)
        TYPE 113
        ACCEPT *,NN
        DEFINE FILE 20(NN,256,U,M3)
        TYPE 121
        ACCEPT *,IP
        TYPE 114
C       EINGABE DER AUSWERTUNGSBEREICHE, 1 BEREICH PRO ZEILE
C       MIT NULL ABSCHLIESSEN, EINE NEGATIVE ZAHL FUEHRT
C       ZUR EINGABE DER AUSZUWERTENDEN DIODENANZAHL
C       (GLEICHMAESSIG UEBER DEN BEREICH VERTEILT)
        DO 32 I=1,256,2
        READ(5,118)NAE(I),NAE(I+1)
        IF(NAE(I))70,31,32
32      CONTINUE
31      IZ=-1
33      IZ=IZ+2
        IF(NAE(IZ))70,34,33
34      IZ=IZ-2
35      IIA=10
        DO 20 I=1,N
        DEFINE FILE IIA (1,512,U,M1)
        READ (IIA'1) E
        K=1
        DO 211 J=1,256
211     AX(J,I)=E(J)
```

```
        DO 30 IIZ=1,IZ,2
        DO 30 J=NAE(IIZ),NAE(IIZ+1)
        A(K,I)=E(J)
30      K=K+1
20      IIA=IIA+1
        M=0
        DO 24 IIZ=1,IZ,2
24      M=M+NAE(IIZ+1)-NAE(IIZ)+1
C       KOEFFIZIENTENMATRIX AUS DER EINGABEMATRIX ISOLIEREN
        CALL XCPY(A,AEX,1,1.M,N,256,5,0)
C       KOEFFIZIENTENMATRIX MIT IHRER TRANSPONIERTEN
C       LINKS MULTIPLIZIEREN
        CALL GTPRD(AEX,AEX,ARR,M,N,N)
C       INVERTIERUNG (DOPPELT GENAU)
        DO 60 IK=4,1,-1
        DO 60 IA=4,1,-1
60      BRR(IA,IK)=DBLE(ARR(IA,IK))
        CALL MINV24(BRR,N,D,VE,VA)
        DO 50 IK=1,4
        DO 50 IA=1,4
50      DRR(IA,IK)=SNGL(BRR(IA,IK))
        IF(D.EQ.0) GOTO 1
        TYPE 115
        DO 65 IL=1,N
65      TYPE 116,IL,IL
        TYPE 117
C       SUMMEN DER KONZENTRATIONEN LOESCHEN
        DO 68 I=1,N
68      SUM(I)=0
        FSD=0
        DO 100 J=1,NN
        READ (20'J) Y
        KI=1
        DO 200 IIZ=1,IZ,2
        DO 200 K=NAE(IIZ),NAE(IIZ+1)
        E(KI)=(FLOAT(Y(K)))/1000.
200     KI=KI+1
C       EXTINKTIONSMATRIX MIT DER TRANSPONIERTEN
C       KOEFFIZIENTENMATRIX LINKS MULTIPLIZIEREN
        CALL GTPRD(AEX,E,AY,M,N,1)
C       KONZENTRATIONSBERECHNUNG
        CALL GMPRD(DRR,AY,X,N,N,1)
C       STANDARDABWEICHUNG UEBER ALLE 256 DIODEN BERECHNEN
        CALL GMPRD(AX,X,EB,256,N,1)
        ED=0.
        DO 15 IY=1,256
        ED=ED+((FLOAT(Y(IY)))/1000-EB(IY))**2
15      CONTINUE
```

```
        ED=ED/(256-N)
        FD=SQRT(ED)
        FSD=FSD+FD
C       KONZENTRATIONEN SUMMIEREN
        DO 17 KK=1,N
17      SUM(KK)=SUM(KK)+X(KK)
        IF(IP.EQ.1) GOTO 100
        TYPE 500,J,FD,(X(K),SUM(K),K=1,N)
500     FORMAT (2X,I3,3X,E11.4,3X,8(E11.4,2X))
100     CONTINUE
        TYPE 122,FSD,(SUM(K),K=1,N)
        GOTO 2
400     FORMAT (X,'MATRIX SINGULAER')
110     FORMAT($,X,'KOMPONENTENANZAHL                ')
111     FORMAT($,X,'EICHSPEKTRUM                     ')
112     FORMAT($,X,'ANALYSENDATEI                    ')
113     FORMAT($,X,'SPEKTRENANZAHL                   ')
114     FORMAT($,X,'AUSW. VON BIS (ZEILENWEISE)      ')
115     FORMAT(/,X,'SPKT-NR',4X,'STDABW',7X,$)
116     FORMAT($,X,'KONZ.',I1,7X,'SUM C',I1,7X)
117     FORMAT(X,/)
118     FORMAT(2I5)
119     FORMAT($,X,'ANZAHL DER AUSZUWERTENDEN DIODEN ')
120     FORMAT(10I7)
121     FORMAT($,X,'KURZES PROTOKOLL (0/1)           ')
122     FORMAT(/,8X,E11.4,X,4(15X,E11.4))
70      TYPE 119
        ACCEPT *,IANZ
        IZ=IANZ*2-1
        IDIF=256/IANZ
        NAE(1)=IDIF
        NAE(2)=IDIF
        DO 75 I=3,IZ+1,2
        NAE(I)=NAE(I-2)+IDIF
75      NAE(I+1)=NAE(I)
        GOTO 35
1       WRITE(7,400)
2       STOP
        END
```

Lebenslauf

3.4.1948	geboren in Recklinghausen als Sohn der Eheleute Elfriede und Rudolf Jacob
1954-1962	Besuch der Volksschule in Marl
1962-1965	Chemielaborantenlehre bei der Firma Chemische Werke Hüls AG
1965-1968	Chemielaborant bei der Firma Chemische Werke Hüls AG
1965-1968	Besuch des Abendunterrichts der Berufsaufbauschule Marl
1968-1972	Chemiestudium an der Fachhochschule Essen Abschluß : Ingenieur (grad.)
1972	Anstellung als Chemieingenieur bei der Firma Th. Goldschmidt AG in Essen
1972-1976	Chemiestudium an der Ruhruniversität Bochum 1973 Diplomvorprüfung 1975 Diplomhauptprüfung, Diplomarbeit : "Fluoreszenzspektroskopische Simultanalyse von Zwei- und Dreikomponentensystemen"
Nov. 1976	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhruniversität Bochum
Dez. 1979	Wissenschaftlicher Assistent m.d.V.b am Lehrstuhl für Analytische Chemie

1972	Eheschließung mit Eva-Maria Janotte aus Marl
1978	Geburt der ersten Tochter Rebecca Eva
1980	Geburt der zweiten Tochter Miriam Sonja